

**Charakterisierung des Ionentransportes in neuen
Li-Elektrolyten und Untersuchung der Auswirkungen
auf die elektrochemischen Eigenschaften**

kumulative Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Fabian Wohde

geb. in Andernach

Marburg an der Lahn 2016

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 11.01.2016 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernhard Roling

Zweitgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Hochschulkennziffer: 1180

Tag der mündlichen Prüfung: 17.02.2016

Vorwort

Die vorliegende kumulative Dissertation wurde in der Zeit von März 2011 bis Januar 2016 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling angefertigt. Sie stellt eine gekürzte Fassung dar, in der die wesentlichen Forschungsergebnisse zusammengefasst sind. Die detaillierten Ergebnisse sind in folgenden Fachzeitschriften veröffentlicht:

F. Wohde, R. Bhandary, J.M. Moldrickx, J. Sundermeyer, M. Schönhoff und B. Roling, *Li⁺ Ion Transport in Ionic Liquid-based Electrolytes and the Influence of Sulfonate-based Zwitterion Additives*, Solid State Ionics, **2016**, 284, 37–44.

F. Wohde, M. Balabajew und B. Roling, *Li⁺ Transference Numbers in Liquid Electrolytes obtained by Very-low-frequency Impedance Spectroscopy at variable Electrode Distances*, Journal of the Electrochemical Society, seit dem 21.12.**2015** in der Revision.

L.H. Finger, F. Wohde, E.I. Grigoryev, A.-K. Hansmann, R. Berger, B. Roling und J. Sundermeyer, *Access to Pure and Highly Volatile Hydrochalcogenide Ionic Liquids*, Chemical Communications, **2015**, 51, 16169–16172.

Posterbeitrag:

F. Wohde, R. Bhandary, J. Sundermeyer, M. Schönhoff, B. Roling, *New Ternary Battery Electrolytes: Thermal behaviour, ion transport, and electrochemical properties*, Electrochemistry Mainz, 22.–24. September **2014**.

Finanziell wurden die Arbeiten durch das Bundesland Hessen unterstützt (Fonds zur Veredelung und Verwertung von Patenten der staatlichen Hochschulen Hessens).

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	I
Inhaltsverzeichnis	II
Verzeichnis zu Abkürzungen und Akronymen	III
Naturkonstanten, Einheiten, Indizes, Formelzeichen	IV
1 Einleitung	1
1.1 Lithiumionenbatterien	1
1.2 Flüssigelektrolyte	4
1.3 Motivation	6
2 Theoretische Grundlagen zur Elektrolytcharakterisierung.....	8
2.1 Definition von Diffusionskoeffizienten	8
2.2 Unterschied zwischen Transport- und Transferzahlen	11
2.3 <i>Maxwell-Stefan</i> -Diffusion	12
2.4 Messmethoden zu Transport- und Transferzahlen	16
2.5 Die <i>Walden</i> -Plotanalyse	17
3 Zusammenfassung	20
4 Summary	23
5 Kumulativer Teil.....	26
5.1 Li ⁺ -Iontentransport in IL-basierten Elektrolyten und der Einfluss von Sulfonat-basierten Zwitterion-Additiven.....	26
5.2 Li ⁺ -Transferzahlen in verschiedenen Flüssigelektrolyten durch Tieffrequenz-Impedanzspektroskopie bei variablen Elektrodenabständen ...	40
5.3 Zugang zu hochreinen und hochvolatilen Hydrogenschalkogenid-Ionischen Flüssigkeiten.....	58
6 Thematische Ergänzungen.....	64
6.1 Charakterisierung und Untersuchung einer ternären Mischung im Hinblick auf Li ⁺ -Transferzahlen	64
6.1.1 Ergänzende <i>Arrhenius</i> -Plots der Ionenleitfähigkeit und der Viskosität	64
6.1.2 Ergänzende <i>Walden</i> -Plotanalyse.....	65
6.1.3 Ergänzende Cyclovoltammogramme.....	66
6.1.4 Li ⁺ -Transferzahlen in ternärer Mischung: BMP-TFSI / Li-TFSI / ZP	66
6.2 Cover Issue	70
7 Akademische Laufbahn	71
8 Danksagung.....	72
9 Literatur	74
10 Anhang der Publikationen	78
10.1 Publikation #1.....	79
10.2 Manuskript #2.....	87
10.3 Publikation #3.....	105

Verzeichnis zu Abkürzungen und Akronymen

Abb.	Abbildung
binäre Mischung	BMP-TFSI / Li-TFSI-Mischung
BMI _m	1-Butyl-3-methylimidazolium
BMP	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium
CPE	engl. <i>constant phase element</i>
CT	Ladungstransfer (engl. <i>charge transfer</i>)
dc	Gleichstrom (engl. <i>direct current</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMC	Dimethylcarbonat
DSC	Differenzkalorimetrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
DL	Doppelschicht (engl. <i>double layer</i>)
EC	Ethylencarbonat
EI-MS	Elektronenstoßionisation-Massenspektrometrie
EMK	Elektromotorische Kraft
EMI _m	1-Ethyl-3-methylimidazolium
EMMI _m	1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium
FB	Fachbereich
FcH	Ferrocen, Fe(C ₅ H ₅) ₂
G4	Tetraglyme
Gl.	Gleichung
Gln.	Gleichungen
GP	galvanostatische Polarisierung
HS; HSe	Hydrosulfid; -selenid
IL	ionische Flüssigkeit (engl. <i>ionic liquid</i>)
Im	Imaginärteil
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KK	<i>Kramers-Kronig</i>
LIB	Lithiumionenbatterie
LM	Lösungsmittel
LP30	organischer Referenzelektrolyt (1 mol/L Li-PF ₆ in 1:1 wt.-% EC/DMC)
M ⁺	beliebiges einwertiges Kation
MC; MD	Monte-Carlo-; Molekulardynamik-Simulationen
MX	Salz aus M ⁺ und X ⁻
MeOH	Methanol
Me ₃ SiOMe	Methoxy(trimethyl)silan
NIST	engl. <i>National Institute of Standardization and Technology</i>
PAEK	Polyaryletherketon
PF ₆ ⁻	hexafluorophosphat
PFG-NMR	engl. <i>pulsed field gradient-nuclear magnetic resonance</i>
Pt100	Platin-Messwiderstand
PP	potentiostatische Polarisierung
Re	Realteil
rms	engl. <i>root mean square</i>
SEI	Passivierungsschicht auf Li-Anoden / graphitischen Anoden (engl. <i>solid electrolyte interface</i>)
ss	stationärer Zustand (engl. <i>steady state</i>)
Tab.	Tabelle
ternäre Mischung	BMP-TFSI / Li-TFSI / ZI-Mischung (ZI = ZN, ZP)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TFSI ⁻	bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
VLF-IS	Tieffrequenz-Impedanzspektroskopie (engl. <i>very-low-frequency impedance spectroscopy</i>)
vdW	<i>van-der-Waals</i>
Vol	Volumeneigenschaft
Ws	<i>Warburg</i> -short
wt.-%	Gewichtsanteil
X ⁻	beliebiges einwertiges Anion
ZI	Zwitterion
ZN	1-(1-Butylpyrrolidinium)butan-4-sulfonat
ZP	1-(1-tri- <i>n</i> -Butylphosphonium)butan-4-sulfonat

Naturkonstanten, Einheiten, Indizes, Formelzeichen

Naturkonstanten

e	Elementarladung	$1,60217653(14) \cdot 10^{-19} \text{ C}$
F	Faraday-Konstante ($N_A \cdot e$)	$96485,3383(83) \text{ C mol}^{-1}$
k_B	Boltzmann-Konstante (R/N_A)	$1,3806505(24) \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
N_A	Avogadro-Konstante	$6,0221415(10) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
R	molare Gaskonstante	$8,314472(15) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
π	Kreiszahl	3,14159265...

Einheiten

%	Prozent
A	Ampere
bar	Bar
°C	Grad Celsius
C	Coulomb
g	Gramm
h	Stunde
Hz	Hertz [^]
k	Kilo-
K	Kelvin
l	Liter
m	Milli-; Meter
min	Minute
mol	Stoffmenge
μ	Mikro-
s	Sekunde
S	Siemens
V	Volt
W	Watt
Ω	Ohm

gängige Indizes

'	Realteil
"	Imaginärteil
–	Anion
+	Kation
++	korrelierte Kation-Kation-Bewegung
--	korrelierte Anion-Anion-Bewegung
+-	korrelierte Kation-Anion-Bewegung
+ 0; - 0	Spezies-Wechselwirkungen (Ion-Solvens-)
i, j	spezifisch für eine Ionensorte
0	Zeitpunkt ($t = 0 \text{ s}$), Solvens
Diff	Diffusionseigenschaft
Migration	Migrationseigenschaft
Nernst	Grenzflächeneigenschaft

Formelzeichen

α	charakteristischer Exponent; Entkopplungsindex; Steigung; spezifischer Parameter
β	Korrelationsparameter
ρ	Dichte
δ	chemische Verschiebung
∇	<i>Nabla</i> -Operator
Δ	Differenz
Δt	Zeitintervall
$\Delta t_{\text{optimal}}$	optimales Zeitintervall
ΔT_{var}	Temperaturvarianz
ΔQ	Wärmefluss
$\Delta \vec{R}_i(t)$	zeitabhängiger Austauschvektor der Kationen
$\Delta \vec{R}_j(t)$	zeitabhängiger Austauschvektor der Anionen
Λ	Äquivalentleitfähigkeit
η	Viskosität
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential
σ	Ionenleitfähigkeit; Transportkoeffizient
φ	elektrisches Potential
τ	charakteristische Zeit
ν	Frequenz
ω	Kreisfrequenz
a	Aktivität
A	Fläche
c	Konzentration
c_{Salz}	Salzkonzentration
c_{total}	totale Ionenkonzentration
C	Kalibrierkonstante
C_m	molare Wärmekapazität

d	Abstand; differentielle Änderung
dx	differentielle Änderung des Ortes
D_{+0}	<i>Maxwell-Stefan</i> -Diffusionskoeffizient
D_i	Diffusionskoeffizient der Spezies i
D^{Eigen}	Eigendiffusionskoeffizient
D^{Salz}	Salzdiffusionskoeffizient
D^{NMR}	PFG-NMR-Diffusionskoeffizient
E	Elektrodenpotential
E_{Vol}	Potentialabfall über das Volumen
E_A	Aktivierungsenergie
$E_{A,\eta}$	Aktivierungsenergie der Viskosität
$E_{A,\sigma}$	Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit
H_R	<i>Haven</i> -Verhältnis
H_{Sub}	Sublimationsenthalpie
H_{Vap}	Verdampfungsenthalpie
I	Ionenstrom
I_0	Ionenstrom zum Referenzzeitpunkt 0 (Initialstrom)
I_{total}	totaler Ionenstrom
I_{ss}	stationärer Ionenstrom (engl. <i>steady state</i>)
j	Stromdichte; imaginäre Einheit
$\dot{j}_{\text{Migration}}$	Migrationsstromdichte
J	Massefluss
\vec{J}	Masseflussvektor
K	geometrische Zellkonstante
L	induktive Spule
m	Masse
M	molare Masse
n	Stoffmenge
N	Anzahldichte
P_T	Dampfdruck bei konstanter Temperatur
Q_{spez}	gravimetrische Ladungskapazität
r	hydrodynamischer Radius
r_{vdW}	<i>van-der-Waals</i> -Radius
r_{eff}	effektiver Radius
R	molare Gaskonstante; Widerstand
R_{CT}	Ladungstransferwiderstand
R_{Diff}	Diffusionswiderstand
R_{GF}	Grenzflächenwiderstand
R_{SEI}	SEI-Widerstand
R_{Vol}	Volumenwiderstand
t	Zeit; Transferzahl
t^{Strom}	Transferzahl aus VFT-IS Messungen; ggf. potentiostatische Messungen
t^{NMR}	Transportzahl gemäß Eigendiffusionskoeffizienten aus PFG-NMR-Messungen
t^{PP}	Transferzahl aus potentiostatischen Polarisations-Messungen
T	Temperatur
T_{av}	mittlere Temperatur
T_{m}	Schmelztemperatur
U	Spannung
U_{rms}	Effektivspannung
\vec{v}	Geschwindigkeitsvektor
V_{ac}	Wechselspannung
V_{dc}	Gleichspannung
V_{vdW}	<i>van-der-Waals</i> -Volumen
W	Energiedichte
x_i	Stoffmengenanteil
x, y	stöchiometrische Koeffizienten
Z	Impedanz
\hat{Z}	komplexe Impedanz

1 Einleitung

Die Bedeutung elektrochemischer Energiespeicher wird im Zuge der ‚Energiewende‘ und einer zunehmenden Elektromobilität in den kommenden Jahren sowohl in Deutschland als auch global weiter zunehmen. Für das Gelingen dieses energiepolitischen und gesellschaftlichen Wandels spielt die Optimierung von bestehenden Batteriekonzepten, wie der Lithiumionentechnologie, eine entscheidende Rolle. Drei wichtige Faktoren für eine nachhaltige Akzeptanz dieser Entwicklung bei Bürgern und Unternehmen sind zu benennen: (i) eine überzeugende Sicherheit, (ii) eine gute Leistungsfähigkeit und (iii) niedrige Kosten. Um diese Punkte zu verbessern, ist ein tiefergehendes Verständnis für die zugrundeliegenden physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften innerhalb von Batterien und ihren Komponenten unabdingbar. In Bezug auf den für die klassische Lithiumionentechnologie notwendigen Flüssig-elektrolyten soll die vorliegende Arbeit zu dieser Entwicklung beitragen.

1.1 Lithiumionenbatterien

Die Lithiumionenbatterie (LIB) vereint im Vergleich zum Nickel-Metallhydrid-Akkumulator eine hohe Zellspannung U mit einer hohen spezifischen gravimetrischen Ladungskapazität Q_{spez} [mA h/g] zu einer hervorragenden spezifischen gravimetrischen Energie W [mW h/g]. Selbstverständlich hängt die Zellspannung U von den verwendeten Anoden- und Kathodenmaterialien ab. Üblicherweise wird jedoch von graphitischem Kohlenstoff und LiCoO_2 ausgegangen, wobei mittlerweile neben LiCoO_2 auch CoNiMn -Mischoxide oder Phosphate, wie LiFePO_4 , Anwendung finden.^{1–3} In den genannten LIB werden die Li^+ -Ionen beim Aufladen der Batterie reversibel in die graphitische Schichtstruktur eingelagert und aus den Wirtsgittern der Übergangsmetalloxide (oder der Übergangsmetallphosphate) deinsertiert, siehe Abb. 1. Beim Entladen laufen die genannten Prozesse umgekehrt ab. Die unterschiedlichen chemischen Umgebungen für Lithium führen zu unterschiedlichen Reduktionspotentialen, was hier zu einer nutzbaren Klemmspannung von 3,4–4,0 V führt.^{1,4} Bezogen auf die Kathodenseite mit $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (mit $x = 0,45$) lässt sich eine Ladungskapazität von 123 mA h/g berechnen. Bei einer Entnahmespannung von 3,4 V resultiert mit einer optimal ausbalancierten Graphit-Anode eine theoretische spezifische gravimetrische Energie in Höhe von circa 402 mW h/g.

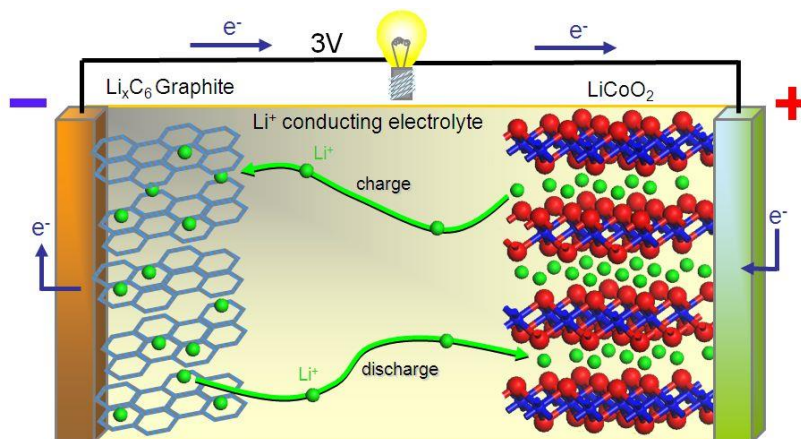


Abb. 1. Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer Lithiumionenbatterie.⁴

Angesichts seiner außerordentlich hohen theoretischen spezifischen Kapazität von 3861 mA h/g wird immer wieder die berechtigte Frage nach der Verwendung von Lithiummetall als alternativem Anodenmaterial anstelle von Graphit mit lediglich 372 mA h/g aufgeworfen. Mit Blick auf die Betriebssicherheit und die Langzeitstabilität konnte diese Frage in der Vergangenheit nicht zufriedenstellend beantwortet werden.^{1,5,6} So scheitert die Verwendung von Li-Anoden an den etablierten Carbonat-basierten Elektrolyten, deren Eigenschaften bezüglich chemischer und elektrochemischer Stabilität von der Forschungsgemeinschaft bereits umfassend charakterisiert sind.⁷ Ein wichtiger Vertreter dieser Elektrolytklasse stellt eine Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat dar (1:1 wt.-% EC/DMC), worin 1 mol/L Lithiumhexafluorophosphat (Li-PF₆) und verschiedene Additive gelöst sind. Als Handelsname ist für diese Mischung die Abkürzung „LP30“ gebräuchlich. Ursächlich für das Scheitern von Li-Anoden sind unter anderem die auftretende Lochkorrosion⁸, die vergleichsweise hohen Grenzflächenwiderstände⁹, oder ein irreversibles dendritisches Aufwachsen von Lithium^{1,10}.

Die zuletzt genannten Probleme können auf eine deutlich verringerte elektrochemisch aktive Oberfläche der üblicherweise glatten Li-Anoden zurückgeführt werden. Das dendritische Aufwachsen wird als Folge einer lokal erhöhten Stromdichte diskutiert^{6,11} und könnte durch eine deutliche Erhöhung der elektrochemisch aktiven Oberfläche verhindert werden, ähnlich den typischerweise in LIBs verwendeten porösen Anoden- und Kathodenmaterialien¹². Darüber hinaus sind ein schneller Ladungstransfer und

insbesondere ein ausreichender Ionentransport der redox-aktiven Spezies im Elektrolyten eine wesentliche Voraussetzung, um schnelle Lade-/Entladezyklen mit Li-Anoden zu gewährleisten.^{10,13,14} Letztlich müssen resultierende interne Kurzschlüsse auf jeden Fall vermieden werden, in deren Folge Batteriebrände auftreten können. Denn diese stellen bei der gegebenen Energiedichte ein enormes Sicherheitsrisiko dar.¹¹ Eine weitere Steigerung der Energiedichte in der bestehenden LIB-Technologie kann auch auf Kathodenseite erzielt werden. Durch den Einsatz von Hochvoltkathodenmaterialien ist mit einer Erhöhung der nutzbaren Spannung von 3,6 V auf bis zu 4,8 V zu rechnen.^{15,16} Hieraus resultiert rein rechnerisch eine zusätzliche Steigerung der spezifischen Energiedichte auf theoretisch 676 mWh/g. Dieser Rechnung werden $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_3\text{NiO}_8$ (mit $x = 2$) als Kathodenmaterial sowie ein optimales Ausbalancieren der spezifischen Ladungskapazität durch Lithiummetall zugrunde gelegt. Gegenüber der zuvor berechneten Zelle mit Graphit und $\text{Li}_{0,55}\text{CoO}_2$ entspricht dies einer Steigerung um 68%, obwohl die spezifische Ladungskapazität von $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_3\text{NiO}_8$ mit 140,8 mA h/g lediglich 19% höher ist.

Darüber hinaus werden auch alternative Batterietechnologien wie die Lithium-Schwefelbatterie oder die Lithium-Luftbatterie kontrovers diskutiert.^{5,17–19} Falls sich diese alternativen Konzepte gegen die bestehende LIB-Technologie durchsetzen, wird die Bedeutung von Li-Anoden zwangsläufig zunehmen. Ein tiefergehendes Verständnis alternativer Flüssigelektrolytkonzepte ist folglich in vielerlei Hinsicht unerlässlich.^{14,20} Beispielsweise zeigen der LP30 oder ähnliche Carbonat-basierte Elektrolyte einige gravierende Nachteile, welche nicht nur die Sicherheit, sondern auch die irreversible Zellchemie betreffen. Hier sind zunächst die leichte Entflammbarkeit^{21,22} oder das eingeschränkte Temperaturfenster²³ zu nennen. Die Hydrolyselabilität von Li-PF_6 ^{24,25} sowie eine zu geringe elektrochemische Stabilität gegenüber Hochvoltkathodenmaterialien^{16,26} stellen weitere Probleme dar.

Als Alternative zum Li-Salz Li-PF_6 konnte sich in der akademischen Forschung Lithium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (Li-TFSI) gut positionieren, was auf eine bessere thermische Stabilität²⁷, elektrochemische Oxidationsstabilität^{9,24}, gute Ionenleitfähigkeiten²⁴ sowie eine hervorragende Löslichkeit in alternativen organischen Lösungsmitteln wie Tetraglyme^{28,29} zurückgeführt werden kann. Darüber hinaus existieren auch eine Reihe von TFSI-ionischen Flüssigkeiten, deren vorteilhafte Eigenschaften wie ein vernachlässigbarer Dampfdruck, eine hohe thermische Stabilität und eine durchaus höhere elektrochemische Stabilität eine weitere Optimierung bezüglich der Elektrolyt-

sicherheit gegenüber den Carbonat-basierten Elektrolyten darstellen.^{3,30,31} Die zuletzt genannten Vorteile der IL-basierten Elektrolyte werden jedoch durch Zusatz von organischen Lösungsmitteln teilweise wieder aufgehoben^{32–34}, um der hohen Viskosität und der deutlich verringerten Ionenleitfähigkeit in IL-basierten Mischungen zu begegnen^{35,36}. Allerdings werden in der Literatur auch interessante Ausnahmen hiervon gefunden.³⁷ In der aktuellen Elektrolytforschung ist es somit von fundamentalem Interesse, die Zusammenhänge zwischen der Viskosität einerseits und der Ionenleitfähigkeit andererseits aufzuklären und ein Schema zu entwickeln, mit dem verschiedenste Elektrolyte grundsätzlich verglichen werden können.

Neben der reduzierten Ionenleitfähigkeit ist der geringe Li^+ -Stoffmengenanteil ein weiterer gravierender Nachteil der IL-basierten binären Elektrolyte, bestehend aus IL und Li-Salz. Ein geringer Li^+ -Diffusionskoeffizient und hieraus resultierende niedrige Li^+ -Transportzahlen lassen momentan noch keine schnellen Lade-/Entladezyklen zu.^{38–40} Bei TFSI Γ -haltigen Elektrolyten stellt zudem die Korrosion von Aluminium, dem typischen Trägermaterial der positiven Elektrode, ein weiteres Problem dar.^{24,41} Das bereits beschriebene Problem einer ungleichmäßigen galvanischen Abscheidung von Li^+ auf den Li-Anoden bleibt auch in diesen binären Elektrolyten bestehen.^{42,43} Auch die Ausbildung eines ionisch gut leitenden Films auf Li-Metall oder Graphit, im Englischen als *solid electrolyte interface* (SEI) bezeichnet^{44,45}, ist in TFSI Γ -haltigen IL-Elektrolyten nicht ohne Zusatz von Additiven möglich⁴⁶. Somit wird deutlich, dass eine weitere Elektrolytoptimierung zum Einsatz der binären Mischungen IL / Li-TFSI zwingend erforderlich ist. Diese Optimierung kann beispielsweise durch einen Zusatz von Additiven erfolgen. In dieser Arbeit werden den binären Mischungen Zwitterionen (ZI) zugesetzt und deren Einfluss auf thermodynamische und elektrochemische Eigenschaften untersucht. Die grundsätzlichen Vor- und Nachteile von ZI-Additiven in den neu zusammengesetzten ternären Mischungen IL / Li-TFSI / ZI werden im folgenden Abschnitt 1.2 erläutert.

1.2 Flüssigelektrolyte

In einem komplexen Batterieaufbau, der im allgemeinen Fall aus Anode, Separator mit Elektrolyt und Kathode aufgebaut ist, können neben den im vorherigen Abschnitt bereits vorgestellten Flüssigelektrolyten, auch ionenleitende Gläser, Keramiken, Gele oder

Polymere als Transportmedien zwischen Anode und Kathode eingesetzt werden,⁴⁷ worauf in dieser Arbeit jedoch nicht vertiefend eingegangen werden kann. So vielschichtig wie mögliche Materialkombinationen können auch die Ursachen für die schlechte Leistungsfähigkeit einer Batterie sein.⁴⁸ Soweit diese Punkte auf eine irreversible Zellchemie oder negative Grenzflächeneigenschaften zurückgehen, werden diese nicht Gegenstand dieser kumulativen Arbeit sein. In dieser Arbeit wird es hauptsächlich um das vielfach diskutierte ‚Nadelöhr‘ gehen, den Li^+ -Iontentransport im Volumen des Flüssigelektrolyten. Darüber hinaus wird eine Studie zu sublimierbaren ionischen Flüssigkeiten vorgestellt.

Doch bevor hierzu ins Detail gegangen wird, sei an dieser Stelle noch einmal die allgemeine Rolle eines Batterieelektrolyten erklärt: In jeder galvanischen Zelle dient der Elektrolyt als Transportmedium zwischen Anode und Kathode und ist mitentscheidend für eine schnelle Energiekonversion während des Ladens und Entladens der Batterie. Die redox-aktive Spezies sollte den Elektrolyten währenddessen möglichst ungehindert passieren können, was aus elektrochemischer Sicht einem geringen Transportwiderstand entspricht. Der ideale Elektrolyt ist darüber hinaus chemisch inert gegenüber den Aktivmaterialien und zeigt sich über ein möglichst breites Temperaturfenster als einsatzfähig.⁴⁹ Im Detail werden für diese Arbeit vier Arten von Elektrolyten untersucht: Zunächst als Vertreter eines Carbonat-basierten Elektrolyten der bereits vorgestellte Elektrolyt LP30. Als Ersatz für diesen leicht flüchtigen und brennbaren Elektrolyten werden die neueren, aber ebenfalls bereits gut untersuchten, äquimolaren Li-TFSI / Tetraglyme-Mischungen herangezogen.^{28,29,50–56} Im Vergleich hierzu werden neue ternäre Mischungen aus IL / Li-TFSI / ZI untersucht, die sich aus den bereits bekannten binären Mischungen, bestehend aus 1-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (BMP-TFSI) und Li-TFSI, ableiten.³⁶ BMP-TFSI konnte bereits in mehreren Studien als thermisch und elektrochemisch stabiles Lösungsmittel seine teilweise recht guten Eigenschaften in der LIB-Anwendung unter Beweis stellen, wobei häufig organische Lösungsmittel als Hilfselektrolyt zum Einsatz kamen.^{26,33,34,39,57,58} Die Vorteile von Li-TFSI wurden im vorangehenden Abschnitt bereits verdeutlicht, sodass an dieser Stelle lediglich die eingesetzten ZI als alternative Additive vorgestellt werden. Eine Verwendung von ZI wird durch eine mögliche Erhöhung von Li-Transferzahlen motiviert, die gegebenenfalls höhere Stromdichten in der Batterie zulassen.^{59–61} Darüber hinaus ist bekannt, dass das *solid electrolyte interface* durch ZI

positiv beeinflusst werden kann. Dies betrifft insbesondere die SEI-Morphologie und den SEI-Grenzflächenwiderstand.^{46,61,62} Auf molekularer Ebene sollen die zugesetzten ZI stärkere Li^+ -Anion-Wechselwirkung aufbrechen, was logischerweise zu einem höheren Dissoziationsgrad führt, und gegebenenfalls neue Li^+ -Migrationspfade eröffnet.^{63,64} Inwiefern diese Annahmen zutreffend sind, wird die vorliegende Arbeit aufzeigen.

1.3 Motivation

Die Suche nach geeigneten, neuartigen Batterieelektrolyten wird in aller Regel durch einen empirischen Ansatz vorangetrieben. Hierdurch sollen die elektrochemischen Eigenschaften und insbesondere die Leistungsfähigkeit einer LIB insgesamt gesteigert werden. Jedoch wird dieses Forschungsfeld häufig vom ineffizienten *trial-and-error*-Ansatz geprägt. Um zukünftig die Elektrolytcharakterisierung zu beschleunigen, ist ein grundlegendes Verständnis der makroskopischen und mikroskopischen Eigenschaften und die Erforschung wechselseitiger Zusammenhänge ein herausforderndes Ziel. Diese Arbeit stellt mit ihren grundlegenden Elektrolytstudien eine Alternative zum empirischen Ansatz dar und kann somit eine Alternative zum zeitaufwendigen Screening von neuartigen Elektrolyten in Vollzellen aufzeigen.

Die Arbeiten zur Dissertation begannen im Frühjahr 2011 im Rahmen einer Patentweiterentwicklung.^{65–67} Das vorrangige Ziel war es zunächst, neu patentierte perfluorierte Li-Salze auf deren Anwendung in einem thermisch und elektrochemisch stabileren Lösungsmittel als den organischen Carbonaten zu untersuchen. Hierzu wurde die IL BMP-TFSI ausgewählt. Zusätzlich wurden zwei neu synthetisierte zwitterionische Additive den binären Mischungen BMP-TFSI / Li-TFSI zugesetzt und deren Einfluss auf die Elektrolyteigenschaften untersucht. Die resultierenden ternären Mischungen BMP-TFSI / neue Li-Salze / ZI zeigten im Vergleich zu Mischungen mit dem kommerziell erhältlichen Li-TFSI jedoch gravierende Nachteile bezüglich Löslichkeit und elektrochemischer Stabilität, sodass von einer weiteren Betrachtung dieser Salze in dieser Arbeit abgesehen wird.

Es ist bekannt, dass schnelle Lade-/Entladeraten durch Elektrolyte auf IL-Basis verhindert werden.¹⁶ Einer schnellen Abscheidung oder Insertion von Li^+ -Ionen muss folglich ein ‚Nadelöhr‘ entgegen stehen, was häufig auf die zu geringe Mobilität der Li^+ -Ionen im Elektrolytvolumen zurückgeführt wird.^{33,39} Der Einfluss von Zwitterionen mit einer

Sulfonat-Kopfgruppe auf den Li^+ -Ionen transport wird in der vorliegenden Arbeit in einer ersten Studie genauer untersucht. Die Quantifizierung des Li^+ -Ionen transfers wird das Thema einer zweiten Studie sein, bei der unterschiedliche Elektrolytklassen (organisch, quasi-IL, IL) mittels Impedanzspektroskopie anhand einer symmetrischen $\text{Li} \mid \text{Elektrolyt} \mid \text{Li}$ -Zelle untersucht werden. In einer weiteren Studie wird die Sublimation und Verdampfung von Imidazolium-Hydrogenchalkogeniden sowohl experimentell als auch theoretisch beschrieben.

2 Theoretische Grundlagen zur Elektrolytcharakterisierung

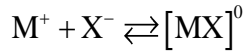
In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zur Elektrolytcharakterisierung eingeführt, sodass die erzielten Ergebnisse und die notwendigen Gedankengänge der vorliegenden kumulativen Dissertation besser nachvollzogen werden können. Es wird zunächst eine systematische Abgrenzung zwischen Eigendiffusionskoeffizienten und Diffusionskoeffizienten eingeführt, welche gleichzeitig als Grundlage einer konsistenten Definition von Transport- und Transferzahlen dient. Es folgen die Beschreibung der *Maxwell-Stefan*-Diffusion, deren Verknüpfung mit den *Onsager*-Beziehungen und eine ergänzende Definition von Li^+ -Transferzahlen. Abschließend wird eine umfassende Definition zu dem von uns eingeführten modifizierten *Walden*-Plot gegeben und die daraus abgeleitete *Walden*-Plotanalyse in ihren Grundzügen vorgestellt.

2.1 Definition von Diffusionskoeffizienten

Zur Charakterisierung der mikroskopischen Elektrolyteigenschaften werden Eigendiffusionskoeffizienten D^{Eigen} als grundlegend erachtet. Zur Bestimmung von D^{Eigen} wird häufig die gepulste Feldgradienten-Magnetresonanz (PFG-NMR) eingesetzt. Aus Eigendiffusionskoeffizienten den Iontentransfer abzuleiten, ist nicht trivial. Daher wird in diesem Abschnitt zunächst ein einfaches mathematisches Modell entwickelt, mit dem Ziel die mikroskopischen Zusammenhänge der in Abschnitt 5.2 zusammengefassten Publikation besser zu verstehen. Die folgende thematische Einführung wurde auf Grundlage der Arbeiten von *Bruce und Vincent* ⁶⁸, *MacFarlane et al.* ⁶⁹, von *Maginn und Liu* ⁷⁰, von *Stolwijk und Obeidi* ⁷¹ erstellt, und nicht zuletzt von *Harris* ⁷² geprägt und mit eigenen Ideen erweitert.

Die Beschreibung des Iontentransports in konzentrierten Elektrolyten muss, im Gegensatz zu idealen Elektrolyten, die Bewegung von Assoziaten berücksichtigen. Diese Assoziation ist auf eine nanoskalige Selbstorganisation der Ionen auf der Grundlage von starken *Coulomb*-Wechselwirkungen zurückzuführen. Das Vorhandensein solcher Assoziate oder höherer Aggregate muss als Ursache für Abweichungen zwischen Impuls- und Ladungstransport in diesen Elektrolyten angesehen werden.

In der einfachsten Vorstellung lassen sich diese Assoziate als neutrale Ionenpaare auffassen, welche prinzipiell durch folgende Paarbildungsreaktion gekennzeichnet sind ⁷¹:



Die Bildung von Ionenpaaren reduziert die Salzkonzentration gemäß:

$$c_{\text{Salz}}^{\text{eff}} = c_{\text{Salz}} - c_{\text{IP}} = c_{M^+} + c_{X^-} \quad (1)$$

Der zweifache Anteil der Ionenpaare zur Gesamtanzahl der dissoziierten Ionen ist gegeben durch:

$$\beta_c = \frac{c_{\text{IP}}}{c_{M^+} + c_{X^-}} \quad (2)$$

Unter der Annahme, dass die Paarbildungsreaktion hinreichend schnell im Vergleich zur Zeitskala der PFG-NMR-Messung abläuft, setzt sich der Eigendiffusionskoeffizient der M- und X-Spezies aus einem Anteil gemäß der Einzel-Ionenbeweglichkeit ($D_{M^+}^{\text{Eigen}}$ oder $D_{X^-}^{\text{Eigen}}$) sowie aus einem Anteil gemäß der Ionenpaar-Beweglichkeit $D_{\text{IP}}^{\text{Eigen}}$ zusammen:

$$D_M^{\text{Eigen}} = (1 - \beta_c) \cdot D_{M^+} + \beta_c \cdot D_{\text{IP}} \equiv D_{M^+}^{\text{Eigen}} + D_{\text{IP}}^{\text{Eigen}} \quad (3)$$

$$D_X^{\text{Eigen}} = (1 - \beta_c) \cdot D_{X^-} + \beta_c \cdot D_{\text{IP}} \equiv D_{X^-}^{\text{Eigen}} + D_{\text{IP}}^{\text{Eigen}} \quad (4)$$

Die hier resultierenden effektiven Diffusionskoeffizienten D_M^{Eigen} und D_X^{Eigen} sind somit die Summe der ‚wahren‘ Diffusionskoeffizienten D_{M^+} , D_{X^-} und D_{IP} , deren spezifischer Anteil mit einem Gewichtungsfaktor β_c beschrieben wird. D_{IP} stellt die korrelierte Bewegung von Kationen und Anionen dar. Diese werden als sogenannten ‚Ionenpaare‘ bezeichnet, die im zeitlichen Mittel vorhanden sind.

Wird nun der zur Gesamtionenleitfähigkeit führende Diffusionskoeffizient $D_{\sigma}^{\text{total}}$ gemäß einer linearen Superposition von *Nernst-Einstein*-Gleichungen (18) aufgestellt, so lässt sich dieser ausschließlich aus den Eigendiffusionskoeffizienten $D_{M^+}^{\text{Eigen}}$ und $D_{X^-}^{\text{Eigen}}$ der Kationen und Anionen zusammensetzen:

$$D_{\sigma}^{\text{total}} = D_{M^+}^{\text{Eigen}} + D_{X^-}^{\text{Eigen}} = (1 - \beta_c) \cdot D_{M^+} + (1 - \beta_c) \cdot D_{X^-} \equiv \frac{D_M^{\text{Eigen}}}{H_{R,+}} + \frac{D_X^{\text{Eigen}}}{H_{R,-}} \quad (5)$$

Es bleibt anzumerken, dass sich Gl. (5) auch mit partiellen *Haven*-Verhältnissen ($H_{R,+}$ und $H_{R,-}$) aufstellen lässt. Wird nun der zur makroskopischen Viskosität führende Diffusionskoeffizient D_{η}^{total} gemäß einer linearen Superposition von *Stokes-Einstein*-Gl. (20) betrachtet, so muss in dieser Summe zusätzlich der Eigendiffusionskoeffizient zu den Ionenpaaren $D_{\text{IP}}^{\text{Eigen}}$ mit einfließen:

$$D_{\text{Stokes-Einstein}}^{\text{total}} = \left[D_{\text{M}^+}^{\text{Eigen}} + D_{\text{X}^-}^{\text{Eigen}} + D_{\text{IP}}^{\text{Eigen}} \right] = \left[(1 - \beta_c) \cdot (D_{\text{M}^+} + D_{\text{X}^-}) + \beta_c \cdot D_{\text{IP}} \right] \quad (6)$$

Anhand der Herleitungen (5) und (6) lassen sich drei unterschiedliche Einflüsse auf die *Walden*-Plotanalyse diskutieren: (i) Die gemäß eines β_c -Werts größer 0 angezeigte Ionenkorrelation führt durch die Verminderung von $D_{\sigma}^{\text{total}}$ zu einer Reduzierung der Äquivalentleitfähigkeit nach der *Nernst-Einstein*-Gleichung (18). Dies entspricht einem H_R -Wert größer 1. (ii) Die gemäß eines β_c -Werts größer 0 angezeigte Ionenkorrelation, führt zu einer stärkeren Beeinflussung der Viskosität im Vergleich zur Ionenleitfähigkeit. Dies kann auf die unterschiedlichen Vorfaktoren $(1 - \beta_c)$ und (β_c) in den Gln. (5) und (6). zurückgeführt werden. (iii) Wird dem Korrelationsfaktor β_c eine Temperaturabhängigkeit zugeschrieben, so lassen sich hieraus verschiedene Resultate dieser Arbeit besser verstehen, beispielsweise eine Änderung der Steigung α im *Walden*-Plot.

Das in diesem Abschnitt dargelegte Modell basiert zweifelsohne auf der trivialen Vorstellung von Ionenpaaren, bei der das Verhältnis von gepaarten zu dissoziierten Spezies durch β_c mittels Konzentrationsangaben quantifiziert wird. Die in Abschnitt 5.2 zusammengefasste Publikation orientiert sich jedoch an einer aufschlussreichen Arbeit von *Harris*⁷², in welcher der Autor die Vorstellung von Ionenpaaren in konzentrierten Elektrolyten scharf kritisiert, und stattdessen Kreuz-Korrelationsterme in die Diskussion der Verletzung eines idealen *Nernst-Einstein*-Verhaltens einfügt. Aufgrund ihrer Einfachheit erweisen sich die anschaulichen Ionenpaare zunächst jedoch als hinreichendes Hilfsmittel, um die prinzipiellen Unterschiede zwischen Transfer- und Transportzahlen darzulegen und eine Diskussionsgrundlage für deren Definition im folgenden Abschnitt 2.3 zu schaffen.

2.2 Unterschied zwischen Transport- und Transferzahlen

Zur weiteren Charakterisierung der mikroskopischen Elektrolyteigenschaften können ionenspezifische Transferzahlen t_i betrachtet werden, deren inadäquate Definition zu Fehlinterpretationen führen kann. In diesem Abschnitt wird daher der Unterschied zwischen der Transportzahl, auch als apparente Transferzahl bezeichnet, sowie der Transferzahl am Beispiel des Kations M^+ aufgezeigt. Die unterschiedlichen t -Werte lassen sich auf Basis der in Abschnitt 2.2 eingeführten Eigendiffusionskoeffizienten und den Diffusionskoeffizienten berechnen.

Die kationische Transportzahl (apparente Transferzahl) eines monovalenten Salzes ist gemäß der Gln. (3) und (4) durch das Verhältnis der Eigendiffusionskoeffizienten definiert:

$$t_M = \frac{D_M^{\text{Eigen}}}{D_M^{\text{Eigen}} + D_X^{\text{Eigen}}} = \frac{D_{M^+}^{\text{Eigen}} + D_{IP}^{\text{Eigen}}}{D_{M^+}^{\text{Eigen}} + D_{X^-}^{\text{Eigen}} + D_{IP}^{\text{Eigen}}} \quad (7)$$

Die auf den kationischen Ladungstransfer beschränkte Transferzahl ist definiert als:

$$t_{M^+} = \frac{D_{M^+}}{D_{M^+} + D_{X^-}} \quad (8)$$

Im Vergleich zur kationischen Transportzahl t_M repräsentiert die kationische Transferzahl t_{M^+} den relativen Anteil der M^+ -Ionen zur totalen Ladungsdiffusivität D_σ^{total} . Während t_M den relativen Anteil zur totalen *Stokes-Einstein*-Diffusivität nach Gl. (6) darstellt. Darüber hinaus besteht ein großes Interesse, welchen Anteil die korrelierte Kation-Anion-Bewegung am totalen Ladungstransport einnimmt. Als partielle Transportzahl lässt sich die Kation-Anion-Bewegung wie folgt beschreiben:

$$\beta_{IP} = \frac{D_{IP}}{D_{M^+} + D_{X^-}} \quad (9)$$

Im Idealfall wird in der Literatur der Unterschied zwischen t_M und t_{M^+} erkannt.^{71,73} Häufig wird jedoch die mittels PFG-NMR bestimmte apparente Transferzahl mit einer ‚wahren‘ Transferzahl gleichgesetzt, obwohl der Ionenpaaranteil β_{IP} in konzentrierten Lösungen nicht zu vernachlässigen ist. Es muss angemerkt werden, dass die in diesem Kapitel 2 erzielten Herleitungen, gerade in Bezug auf Ionenpaare, rein didaktischer Natur sind. Unter Ionenpaaren verstehen wir die gegenseitige Beeinflussung des Ladungstrans-

fers durch starke *Coulomb*-Wechselwirkungen, in deren Folge es zu einer konzentrierten Bewegung von Kationen und Anionen in dieselbe Richtung kommt. Deren Beschreibung muss sinnigerweise durch Korrelationsterme erfolgen und kann nicht alleinig von Konzentrationen ausgehen. Die Signifikanz der aus β_{IP} resultierenden Abweichung zwischen kationischem Ladungstransport sowie Ladungstransfer kann die vorliegende Arbeit durch Anwendung der Tieffrequenz-Impedanzspektroskopie (VLF-IS) zur Bestimmung von Transferzahlen am Beispiel von vier Flüssigelektrolyten aufzeigen.^{74,75}

2.3 Maxwell-Stefan-Diffusion

Die *Maxwell-Stefan*-Diffusion ergänzt das erste *Fick*'sche Diffusionsgesetz, wonach die Teilchenflüsse J_j stets entgegen vorherrschender Konzentrationsgradienten erfolgt, um das Phänomen von Teilchenflüssen J_i entlang eines vorherrschenden Konzentrationsgradienten. Das zuletzt genannte Phänomen setzt jedoch eine binäre Elektrolytmischung voraus, bei der mindestens drei Spezies, wie beispielsweise Kationen (i), Anionen (j) sowie ein Lösungsmittel (0) diffundieren. Es wird in diesem Fall von einem ‚invertierten Diffusionsvorgang‘ gesprochen. Zu den einzelnen Diffusionsvorgängen nach *Maxwell-Stefan* zählen typischerweise:

- (i) Eine gerichtete Diffusion einer Spezies j entlang eines vorherrschenden Konzentrationsgradienten (= osmotische Diffusion).
- (ii) Eine gerichtete Diffusion einer Spezies i entgegen eines vorherrschenden Konzentrationsgradienten (= invertierte Diffusion).
- (iii) Eine teilweisen Entmischung der binären Elektrolytmischung.

Der Punkt (i) beschreibt zunächst die klassische *Fick*'sche Diffusion, jedoch weist Punkt (ii) einen deutlichen Kontrast zur ‚osmotischen Diffusion‘ auf, nach welcher Konzentrationsgradienten durch die Diffusion der Spezies abgebaut werden.⁷⁶ Die in (ii) und (iii) beschriebenen Phänomene sind experimentell gesichert und stellen typische Zusatzmerkmale der *Maxwell-Stefan*-Diffusion dar.

Doch wie lassen sich solche Diffusionsvorgänge besser verstehen und erklären? Bewegen sich die Anionen j schneller als die Kationen i und wirken unterschiedlich starke Wechselwirkungen (= attraktive, starke *Coulomb*-Wechselwirkungen) innerhalb des

Elektrolyten, so führt dies zu einer wechselseitigen Korrelation in den Diffusionsbewegungen von Kationen und Anionen. Für solvatisierte Ionen lassen sich die Vorgänge (i) und (ii) damit vereinfacht wie folgt erklären: Schnellere Anionen diffundieren vorweg und ziehen aus Gründen der Elektroneutralität ihre Gegenionen (Kationen) mit sich. Für das betreffende Gegenion kann dies letztlich auch entgegen etwaiger Konzentrationsgradienten geschehen und zu einer Erhöhung der Kationenkonzentration gemäß Punkt (iii) führen.⁷⁶

Im Falle eines zusätzlichen Ionentransportgradienten, beispielsweise durch die Wirkung eines elektrischen Feldes, finden parallele Migrations- und Diffusionsvorgänge für die geladenen Spezies statt. In diesem Fall versagt der klassische Erklärungsansatz nach *Fick* vollständig und es müssen, wie von *Notten* und Mitarbeitern vorgeschlagen, zur Beschreibung der Ionenflüsse deutlich erweiterte Ansätze zur Nichtgleichgewichtsthermodynamik angewendet werden. Weiterhin schreiben die Autoren, dass die Diffusions- und Migrationsströme aller Spezies im stationären Zustand einen betragsgleichen Wert annehmen.^{77,78} Inwiefern sich gekoppelte Ionenflüsse verhalten und wie hoch der Anteil korrelierter Kationen-Anionen-Bewegungen am Gesamtfluss ist, darüber treffen die Autoren keine Aussagen.

Im Bereich der LIB ist es von großem technischen Interesse und eines der wesentlichen Ziele, die Leistungsfähigkeit der Elektrolyte zu steigern.^{79,80} Hierzu ist jedoch ein tiefergehendes Elektrolytverständnis notwendig. Der starke wechselseitige Einfluss von verschiedenen Lösungsmitteln, von Gegenionen sowie von Additiven auf die jeweilige Li^+ -Ionenmobilität wurde bislang kaum untersucht. Das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_+$ der Li^+ -Ionen und damit die Li^+ -Transporteigenschaften lassen sich in einer komplexen Elektrolytmischung mittels der *Maxwell-Stefan*-Gleichung (10) berechnen.^{81,82}

$$-c_+ \nabla \tilde{\mu}_+ = \frac{R \cdot T}{c_{\text{total}}} \cdot \sum_0 \left[\frac{c_+ \cdot c_0}{D_{+0}} (\vec{v}_0 - \vec{v}_+) \right] \quad (10)$$

Hierin stehen die Indizes $+$ für kationische Spezies und 0 für das Lösungsmittel. Deren Wechselwirkungen werden mit dem kombinierten Index $+0$ angegeben und können durch die *Maxwell-Stefan*-Diffusionskoeffizienten D_{+0} quantifiziert werden. Weiterhin sind c_{total} die totale Ionenkonzentration, c_+ die Kationenkonzentration, R die ideale Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Auf das elektrochemische Potential bezogen, sind \vec{v}_+ und \vec{v}_0 die mittleren Geschwindigkeitsvektoren der Kationen

beziehungsweise die des Lösungsmittels. Der relative Geschwindigkeitsunterschied $\vec{v}_0 - \vec{v}_+$ kann in diesem Fall auf die unterschiedlich starken *Coulomb*-Wechselwirkungen zwischen der geladenen Spezies und dem Lösungsmittel zurückgeführt werden. Für Anionen ergibt sich eine zu (10) analoge Gleichung.

Das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_+$ der Kationen mit der Ionenladungszahl z_+ setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen, dem elektrischen Potential φ und dem chemischen Potential gemäß der Ionenaktivität a_+ . Der Gradient dieses elektrochemischen Potentials, d.h. die treibende Kraft für die Li^+ -Ionenbewegungen ist unter isothermen Bedingungen gegeben durch ^{81,83}:

$$\nabla \tilde{\mu}_+ = z_+ F \cdot \nabla \varphi + RT \cdot \nabla \ln(a_+) \quad (11)$$

Durch Gleichsetzen von Gln. (10) und (11) lässt sich nun ein Zusammenhang zwischen der *Maxwell-Stefan*-Diffusion und dem elektrochemischen Potential herstellen ⁸¹, wobei der Geschwindigkeitsvektor \vec{v}_+ durch den Kationenflussvektor $\vec{J}_+ = c_+ \cdot \vec{v}_+$ ersetzt werden kann. Dies geschieht gemäß der Annahmen, dass der Geschwindigkeitsvektor des Lösungsmittels mit Null referenziert ist ($\vec{v}_0 = 0$) ^{82,84}. Die Beiträge anderer Spezies-Wechselwirkungen ($0-; +- \triangleq -+$) zum elektrochemischen Potential lassen sich analog aufstellen:

$$\frac{R \cdot T}{c_+ \cdot c_{\text{total}}} \cdot \sum_0 \left[\frac{c_0}{D_{0+}} (\vec{J}_+) \right] = z_+ F \cdot \nabla \varphi + RT \cdot \nabla \ln(a_+) \quad (12)$$

Newman leitet hieraus kationische Transferzahlen t_+^0 für eine binäre Elektrolytmischung ab. Dies erfolgt einerseits über die beiden Ionenflüsse, \vec{J}_{0+} und \vec{J}_{0-} , wobei F für die *Faraday*-Konstante und \vec{J}_{total} für die Gesamtstromdichte stehen:

$$t_+^0 = \frac{z_+ F \cdot \vec{J}_{0+}}{z_+ F \cdot \vec{J}_{0+} + z_- F \cdot \vec{J}_{0-}} = \frac{\vec{J}_{0+}}{\vec{J}_{\text{total}}}, \quad (13)$$

Andererseits lässt sich t_+^0 auch über die *Maxwell-Stefan*-Diffusionskoeffizienten definieren, d.h. über die relativen Unterschiede in den Ion-Solvatwechselwirkungen ⁸⁵:

$$t_+^0 = 1 - t_-^0 = \frac{z_+ D_{0+}}{z_+ D_{0+} - z_- D_{0-}} \quad (14)$$

Unter der Voraussetzung, dass der Gesamtionenfluss \vec{J}_{total} in einer Elektrolytmischung nur durch den Gradienten des elektrochemischen Potentials verursacht wird, lässt sich der

Transport einer ionischen Spezies auch mit dem Ansatz nach *Onsager* vollständig beschreiben.⁷⁹ Der Fluss dieser definierten Spezies, hier Li^+ , ist inhärent mit den Flüssen aller anderen Spezies gekoppelt. Konvektionen werden hierbei ausgeschlossen. In einem n -Komponentensystem sind laut *Onsager*-Reziprozitätsbeziehung hierzu $n \cdot (n - 1) / 2$ unabhängige Transportkoeffizienten notwendig. Für eine typische binäre Elektrolytmischung, bestehend aus einem monovalenten Salz und einem neutralen Lösungsmittel, können gemäß $n = 3$ und einer *Onsager*-Transportmatrix die folgenden Transportgleichungen (15) und (16) aufgestellt werden^{86,87}:

$$J_+ = - \left(\frac{\sigma_{++}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} \right) \quad (15)$$

$$J_- = - \left(\frac{\sigma_{--}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} + \frac{\sigma_{-+}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} \right) \quad (16)$$

Hierin stehen J_+ und J_- jeweils für die anionischen und die kationischen Ionenflüsse. Mit den drei Transportkoeffizienten σ_{++} , σ_{--} und σ_{+-} lässt sich nun direkt der Zusammenhang zwischen wechselseitig beeinflussten Bewegungen von Kationen und Anionen darstellen. Die korrelierten Kationen- und Anionenbewegungen werden durch σ_{++} beziehungsweise σ_{--} dargestellt. Die Transportkoeffizienten σ_{+-} und σ_{-+} werden durch die Kreuzkorrelation der Kationen-Anionenbewegungen bestimmt. Laut *Onsager* ist σ_{+-} identisch mit σ_{-+} . In einem idealen Elektrolyten sind keine Kreuzkorrelationen vorhanden, sodass $\sigma_{+-} = 0$. In Bezug auf konzentrierte Li-Elektrolyte, treten jedoch starke Ionen-Korrelationen auf, deren Einfluss auf die Ionenbewegung bisher ungeklärt ist. Somit können wir in dieser Arbeit folgende Fragen beantworten: (a) Welche Auswirkungen haben korrelierte Ionenbewegungen auf die Li^+ -Transferzahl? (b) Lässt sich der Einfluss dieser korrelierten Bewegung quantifizieren? Auf der Grundlage jener Verknüpfung der *Maxwell-Stefan*-Diffusion mit den *Onsager*-Beziehungen kann darüber hinaus eine Anknüpfung an die lineare Antworttheorie nach *Kubo*⁸⁸ und an Gleichgewichts-Transportmodelle⁸⁹ erfolgen. Die von *Newman* und *Wheeler* vorgeschlagene Inversion der *Onsager*-Matrix zur Berechnung der Ionenflüsse^{80,82} ist gemäß unseres Formalismus nicht notwendig. Auf die genannten Aspekte wird in Abschnitt 5.2 näher eingegangen.

2.4 Messmethoden zu Transport- und Transferzahlen

In der Literatur erscheinen zunächst vielfältige Methoden zur Bestimmung von Transport- und/oder Transferzahlen:

- (a) Potentiostatische Polarisations-(PP)-Methode^{90,91}.
- (b) Galvanostatische Polarisations-(GP)-Methode^{73,92,93}.
- (c) *Hittorf-Tubandt*-Methode⁸⁰.
- (d) Gepulste Feldgradienten-Kernmagnetresonanz-(PFG-NMR)-Methode (*Tracer*-Diffusions-Methode)⁹⁴.
- (e) Konzentrationszellen-(EMK)-Methode^{93,95}.
- (f) Tieffrequenz-Impedanzspektroskopie-(VLF-IS)-Methode^{74,75,96}.

Die genannten Methoden basieren auf den folgenden Messprinzipien^{68,73,93,95,97}:

- (a) Dem Verhältnis des Initialstroms I_0 zum stationären Strom I_{ss} in Folge einer niedrigen Polarisationsspannung.
- (b) Dem zeitlichen Verlauf des Potentialabfalls nach dem Anlegen eines kleinen Polarisationsstroms.
- (c) Den Konzentrationsänderungen in separierten Elektrolytzellen während eines definierten Ladungsflusses.
- (d) Den Eigendiffusionskoeffizienten, in die alle mobilen Spezies zum betreffenden NMR-aktiven Kern eingehen (gewichtete Transportzahl, auch als apparente Transferzahl bezeichnet).
- (e) Der Analyse der Klemmspannung zwischen zwei Halbzellen gleicher Elektrolytzusammensetzung, jedoch unterschiedlicher Salzkonzentrationen (Bestimmung einer Transferzahl bezüglich aller elektrochemisch aktiven Spezies, unter der Annahme eines konstanten Aktivitätskoeffizienten im betreffenden Konzentrationsbereich).
- (f) Dem Vergleich der Hochfrequenzimpedanz und der Tieffrequenzimpedanz unter Berücksichtigung einer instationären Grenzflächenimpedanz.

Gegenstand dieser Arbeit sind lediglich die Methoden (a), (d) und (f). Wir beschränken uns somit auf eine experimentelle Analyse der Methoden VLF-IS und PFG-NMR sowie eine Analyse der gängigen Auswertungsmethodik zu der PP-Methode. Wir weiten die Anwendungsmöglichkeit der VLF-IS-Methode erstmalig auf Flüssigelektrolyte aus, welche bisher vorrangig auf Polymer- und Kompositelektrolyte beschränkt war und zudem nur wenige Anwendungsbeispiele^{74,75,96} umfasst. Darüber hinaus werden signifikante Differenzen zwischen den genannten Methoden bezüglich der Transferzahlen beziehungsweise der Transportzahlen in konzentrierten, nicht-idealen Flüssigelektrolyten diskutiert, siehe Abschnitt 5.2.

2.5 Die *Walden*-Plotanalyse

Zur Charakterisierung der makroskopischen Elektrolyteigenschaften werden experimentell die Ionenleitfähigkeit σ sowie die Viskosität η als wichtig erachtet. Das Zusammenspiel dieser beiden makroskopischen Transportgrößen lässt sich beispielsweise anhand des *Walden*-Plots, der Auftragung der molaren Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = \sigma / c_{\text{Salz}}$ gegen die reziproke Viskosität η^{-1} , aufzeigen. Die Viskosität η lässt sich mittels der *Stokes-Einstein*-Gleichung (17) und die molare Äquivalentleitfähigkeit Λ mit der *Nernst-Einstein*-Gleichung (18) beschreiben:

$$\sum_{i=\text{M}, \text{X}} v_i \cdot D_i^{\text{Eigen}} = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (17)$$

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c_{\text{Salz}}} = \frac{N_A \cdot e^2}{k_B \cdot T} \cdot \left[\sum_{i=\text{M}^+, \text{X}^-} x_i \cdot D_i^{\text{Eigen}} \right] \equiv \frac{N_A \cdot e^2}{k_B \cdot T \cdot H_{R,i}} \cdot \left[\sum_{i=\text{M}, \text{X}} x_i \cdot D_i^{\text{Eigen}} \right] \quad (18)$$

In diesen Gleichungen stehen: c_{Salz} für die Salzkonzentration, e für die Elementarladung, x_i für den Stoffmengenanteil, k_B für die *Boltzmann*-Konstante, N_A für die *Avogadro*-Zahl, T für die absolute Temperatur und r_{eff} für einen effektiven hydrodynamischen Radius.

Die makroskopische Größe η in Gl. (17) lässt sich prinzipiell durch die Eigendiffusionskoeffizienten $\sum_{i=\text{M}, \text{X}} v_i \cdot D_i^{\text{Eigen}}$ umschreiben. Hierin sind alle mobilen Spezies i wie Kationen M^+ , Anionen X^- aber auch ‚Ionenpaare‘, in denen sowohl M^+ als auch X^- enthalten sind, berücksichtigt. Aus experimenteller Sicht lassen sich diese Eigendiffusionskoeffizienten mittels PFG-NMR leicht bestimmen.

Aufgrund der Annahme, dass nur geladene Spezies zur Ionenleitfähigkeit beitragen, bleibt $\sum_{i=M^+, X^-} x_i \cdot D_i^{\text{Eigen}}$ in Gl. (18) auf die Diffusionskoeffizienten von M^+ und X^- beschränkt. Aus den beiden Quotienten $D_M^{\text{Eigen}}/D_{M^+}^{\text{Eigen}}$ und $D_X^{\text{Eigen}}/D_{X^-}^{\text{Eigen}}$ lassen sich jedoch *Haven-*Verhältnisse H_R abschätzen, in welchen die Kreuz-Korrelationen der Kationen-Anionen-Bewegungen zusammengefasst werden. Der H_R -Wert bringt rechnerisch das Verhältnis $\Lambda_{\text{NMR}}/\Lambda$ der beiden experimentellen Größen Λ_{NMR} und Λ zum Ausdruck. Die molare Äquivalentleitfähigkeit Λ wurde bereits mit Gl. (18) eingeführt und Λ^{NMR} lässt sich gemäß der *Nernst-Einstein-Gleichung* aus den Eigendiffusionskoeffizienten der zu M- und X-gehörigen Spezies berechnen:

$$\Lambda^{\text{NMR}} = \frac{N_A \cdot e^2}{k_B \cdot T} \cdot [D_M^{\text{Eigen}} + D_X^{\text{Eigen}}] \quad (19)$$

Die genannten Gln. (17) und (18) lassen sich nun kombinieren:

$$\Lambda = \frac{N_A \cdot e^2}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot H_R} \cdot \underbrace{\left[\sum_i x_i \cdot \frac{1}{r_i} \right]}_{\equiv \frac{1}{r_{\text{eff}}}} \quad (20)$$

Der effektive hydrodynamische Radius r_{eff} berechnet sich als Mittelwert gemäß der Stoffmengenanteile x_i . Grundlage der spezifischen Radien können literaturbekannte *van-der-Waals*-Radien sein. Es muss darauf hingewiesen werden, dass r_{eff} die vollständige Ionendissoziation beschreibt und Abweichungen hiervon durch das *Haven-*Verhältnis mit einem Wert größer 1 abgedeckt sind.

In der Praxis lassen sich anhand einer modifizierten *Walden*-Auftragung $\log\{\Lambda\}$ gegen $\log\{\eta \cdot r_{\text{eff}}\}$ gemäß Gl. (21) verschiedenste Flüssigelektrolyte vergleichen und die experimentellen Größen Λ und η bezüglich ihrer wechselseitigen Abweichungen analysieren:

$$\log\{\Lambda\} = \alpha \cdot \log\left\{ \frac{C}{\eta} \cdot \frac{1}{r_{\text{eff}}} \right\} \quad (21)$$

Die hieraus entwickelte *Walden*-Plotanalyse kann zusätzlich einen von 1 abweichenden H_R -Werts vorgeben, wodurch einerseits eine neue Referenzlinie definiert wird. Andererseits lassen sich mit dem α -Wert die Abweichung von der idealisierten Steigung mit dem Idealwert 1 angeben, sodass Verletzungen des *Stokes-Einstein*-Verhaltens

quantifizierbar und für verschiedene Elektrolyte vergleichbar werden. Durch entsprechende *Arrhenius*-Auftragungen zu η und zu Λ (bzw. σ) kann gezeigt werden, dass diese Verletzungen auf unterschiedliche Aktivierungsenergien für den Impulstransport sowie für die Ionenleitfähigkeit zurückgeführt werden kann. Eine praktische Anwendung dieser *Walden*-Plotanalyse wird in Abschnitt 5.1 vorgenommen.

3 Zusammenfassung

Im **ersten Teil** dieser Arbeit wurde der Einfluss von Sulfonat-basierten zwitterionischen Additiven auf die thermodynamischen und elektrochemischen Eigenschaften in binären Mischungen aus Ionischer Flüssigkeit und Li-TFSI untersucht. Dies erfolgte mit einer Kombination verschiedener experimenteller Methoden wie DSC, Leitfähigkeits-, Viskositätsmessungen, gepulster Feldgradienten-NMR (PFG-NMR) sowie Cyclovoltammetrie. Zusätzlich wurde die Li^+ - und TFSI^- -Ionenkoordination in den binären und ternären Mischungen mittels ^7Li -NMR-Spektroskopie und *Raman*-Spektroskopie untersucht.

Wir fanden heraus, dass die Zugabe von ZI zu einer Unterdrückung des Kristallisationsverhaltens in den ternären Mischungen führt. Anhand abweichender chemischer ^7Li -Verschiebungen konnte eine deutliche Änderung der chemischen Li^+ -Ionenumgebung durch die Zugabe der ZI detektiert werden. Der Nachweis von stabileren Li^+/ZI -Komplexen unter Freisetzung von TFSI^- -Anionen konnte mittels charakteristischer Verschiebungen der TFSI^- -*Raman*-Banden erbracht werden. Anhand eines modifizierten *Walden*-Plots wurden Informationen zu den Elektrolyttransporteigenschaften erhalten. Hierin deutet der Vergleich experimenteller Daten mit neu definierten Referenzlinien auf ein klassisches Flüssigkeitsverhalten bei hohen Temperaturen (um 100 °C) und bei niedrigeren Temperaturen auf eine dynamische Entkopplung von schnelleren und langsameren ionischen Spezies hin. Die Zugabe von Sulfonat-basierten ZI erhöht auch die Entkopplung in ternären Mischungen BMP-TFSI / Li-TFSI / ZI. Die Interpretation gemäß *Walden*‘scher Analyse wird durch die Ergebnisse aus PFG-NMR-Studien gestützt. Die hieraus bestimmten Diffusionskoeffizienten untermauern die Existenz von schnelleren TFSI^- Anionen im Vergleich zu langsameren Li^+/ZI -Komplexen in den ternären Mischungen.

Im Gegensatz zu den üblicherweise diskutierten $[\text{Li}(\text{TFSI})_2]^-$ -Komplexen in den binären Mischungen führt somit die Zugabe von Sulfonat-basierten ZI zu einer Freisetzung von TFSI^- -Anionen. Wir folgern hieraus, dass die stabileren Li^+/ZI -Komplexe ursächlich für eine verringerte Li^+ -Ionenmobilität sind. Die kathodische Verschiebung der Li^+ -Reduktionspotentiale führen wir auf eine stärkere Bindung zwischen Li^+ -Ionen und Sulfonat-basierten Zwitterionen in den ternären Mischungen zurück. Diese thermodynamische Stabilisierung schränkt zusätzlich zu der bereits bekannten Diffusionslimitierung die

Verwendung IL-basierter Batterieelektrolyte ein. In zukünftigen Studien sollten somit zwitterionische Additive mit anderen negativen Kopfgruppen getestet werden, welche weniger stark an Li^+ -Ionen binden und folglich den Li^+ -Iontentransport in IL-basierten Elektrolyten verbessern.⁹⁸

Im **zweiten Teil** dieser Arbeit werden Li^+ -Transferzahlen (t^{Strom}) in verschiedenen Flüssigelektrolyten mittels Tieffrequenz-Impedanzspektroskopie (VLF-IS) erhalten. Die Resultate werden mit apparenten Li^+ -Transferzahlen verglichen, welche in der Literatur mittels der PFG-NMR-Methode (t^{NMR}) bestimmt wurden. Für die potentiostatische Polarisations-(PP)-Methode nach *Bruce, Evans* und *Vincent*⁹⁰ entwickeln wir darüber hinaus eine systematische Einschränkung zur korrekten Messung des Initialstroms, welcher einen großen Einfluss auf die Berechnung der Li^+ -Transferzahlen (t^{PP}) hat. Die VLF-IS Experimente werden bei variablen Elektrodenabständen ausgeführt, wozu eine neue symmetrische $\text{Li} \mid \text{Elektrolyt} \mid \text{Li}$ -Zelle entwickelt wurde. Diese erlaubt eine eindeutige Unterscheidung zwischen den verschiedenen Beiträgen zur totalen Zellimpedanz ($\hat{Z}(\nu \rightarrow 0)$), insbesondere die Quantifizierung des Li^+ -Diffusionswiderstand (R_{Diff}). Die Kausalität unserer Impedanzspektren wird mittels *Kramers-Kronig*-Transformationen überprüft und somit können instationäre Zustände in der Messzelle ausgeschlossen werden. Die Spektren werden mittels eines Äquivalentschaltkreises gefittet, welcher ein nicht-ideales *Warburg-short*-Element (Ws) enthält. Die beschriebene Methodik wird bei drei unterschiedlichen Elektrolyten angewendet: (i) Der Carbonat-basierte Standardbatterieelektrolyt LP30 mit 1 mol/L Li-PF_6 gelöst in EC/DMC (1:1 wt.-%). (ii) Eine äquimolare Mischung aus Tetraglyme (G4) und dem Lithiumsalz Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (Li-TFSI). (iii) Eine binäre Mischung der ionischen Flüssigkeit (IL) 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (BMP-TFSI) und dem Li-Salz Li-TFSI.

Ein deutlicher Unterschied zwischen den jeweiligen Werten zu t^{Strom} und t^{NMR} wird festgestellt. Um diese Diskrepanz zwischen dem Li^+ -Transfer einerseits und dem Li^+ -Transport andererseits zu erklären, wenden wir die *Onsager*-Beziehungen auf die Migrations- und die Diffusionsströme in der Zelle an. Wir zeigen, dass die Li^+ -Transferzahl (t^{Strom}) im Vergleich zur Li^+ -Transportzahl (t^{NMR}) wesentlich kleiner ausfallen kann, wenn starke Li^+ -Anionen-Wechselwirkungen zu einer stark korrelierten

Bewegung von Kationen und Anionen in dieselbe Richtung führen. Darüber hinaus formulieren wir die Richtlinie, wonach zur korrekten Anwendung der PP-Methode ein charakteristisches Zeitintervall $\Delta t_{\text{optimal}}$ berücksichtigt werden muss. Es zeigt sich, dass nur in diesem Fall der korrekte Initialstrom I_0 gemessen wird. Wir verdeutlichen somit, dass die Werte von t^{Strom} und t^{PP} prinzipiell identisch sein sollten.⁹⁹

Im **dritten Teil** dieser Arbeit werden hydrosulfidische und hydroselenidische organische Salze mittels thermogravimetrischer Experimente untersucht. In Vorversuchen kristallisierte sich heraus, dass Imidazolium-Chalkogenide eine herausragende Volatilität besitzen, die eine quantitative Sublimation unterhalb von 100 °C bei einem Druck von 10^{-2} mbar ermöglicht. Eine vergleichbar hohe Volatilität unterhalb der Schmelztemperatur ist nach unserem Kenntnisstand bisher noch nie für aprotische ionische Flüssigkeiten beobachtet worden. Bei höheren Temperaturen setzte eine Zersetzung in die jeweiligen Alkylimidazole und 1-Methyl-3-alkylimidazolchalkogenone ein, was eine verlässliche Bestimmung von Verdampfungsenthalpien der unzersetzten IL durch eine isothermale TGA-Analyse bei Atmosphärendruck verhindert.

Die experimentell bestimmten Verdampfungsenthalpien werden mit DFT-Rechnungen verglichen. Dieser Vergleich zeigt deutlich, dass die Zersetzungsprodukte einfacher in die Gasphase übergehen, wie bereits die Charakterisierung des Kondensationsrückstands zeigt. Die theoretischen Berechnungen liefern auch mögliche Zersetzungsprodukte in der Gasphase, welche mittels EI-MS-Untersuchungen nachgewiesen werden. Die genaue Syntheseroute zu Hydrogenchalkogenid-ILs in der wasser- und halogenid-freien Reaktion von Methylcarbonat-Vorläufern mit Hydrogenchalkogeniden können dem Manuskript und den ergänzenden Informationen entnommen werden.¹⁰⁰

4 Summary

In the **first part** of this work we studied the influence of sulfonate-based zwitterion (ZI) additives on the thermodynamic and electrochemical properties in binary mixtures of ionic liquid and Li-TFSI by combining a number of experimental methods, namely DSC, conductivity measurements, viscosity measurements and cyclic voltammetry. Furthermore, we analyze the Li^+ and TFSI^- ion coordination in the binary and ternary mixtures by ^7Li NMR spectroscopy and *Raman* spectroscopy as well as basic information about the ionic transport processes by means of pulsed field gradient-NMR (PFG-NMR). We found that the addition of ZI leads to a suppression of crystallization processes in the ternary mixtures. A strong impact on the chemical environment of Li^+ ions by the addition of ZI was detected by different chemical shifts from ^7Li NMR measurements.

The verification of more stable Li^+/ZI complexes under the release of ‘free’ TFSI^- anions was provided by characteristic locations of the TFSI^- -*Raman*-bands. A modified *Walden* plot gave us information about the electrolyte transport characteristics. Comparing experimental data with two newly defined reference lines points to a simple liquid behaviour at high temperatures around 100 °C. At lower temperatures a dynamic decoupling of faster and slower ionic species occurs. The addition of sulfonate-based ZIs increases the amount of decoupling in ternary mixtures BMP-TFSI / Li-TFSI / ZI. This interpretation of the *Walden* plot analysis is confirmed by the results of the PFG-NMR measurements, which indicate the existence of faster TFSI^- anions and slower Li^+/ZI complexes in the ternary mixtures.

In contrast to the typically discussed $[\text{Li}(\text{TFSI})_2]^-$ complexes in the binary mixtures, the addition of sulfonate-based ZIs leads to a release of TFSI^- anions. Hence, we conclude that the more stable Li^+/ZI complexes as well as the reduction of the Li^+ ion mobility can have a big influence on the cyclic voltammograms. The thermodynamic stabilization of the Li^+ ions causes an additional cathodic shift of the Li^+ reduction potential suppressing the current density negatively. Overall we postulate that a stronger binding between the Li^+ ions and the sulfonate-based ZIs in comparison to the TFSI^- anions diminishes the capability of these IL-based electrolytes for battery applications. In the future other types of ZI additives with negative groups binding less strongly to Li^+ ions should be tested for the improvement of the Li^+ ion transport properties in IL-based electrolytes.⁹⁸

In the **second part** of this work Li^+ transference numbers ($t^{\text{current}} = t^{\text{Strom}}$) in different liquid electrolytes are obtained by means of very-low-frequency impedance spectroscopy (VLF-IS). The results are compared to apparent Li^+ transference numbers, which were obtained by means of the PFG-NMR method (t^{NMR}) in literature. For the potentiostatic polarization (PP) method of *Bruce, Evans and Vincent*⁹⁰ we propose a systematic restriction to the correct measurement of the initial current, which takes a great influence on the determination of the Li^+ transference numbers (t^{PP}). The VLF-IS experiments are carried out at variable electrode distances inside a newly constructed symmetrical $\text{Li} | \text{electrolyte} | \text{Li}$ cell, which allows a clear distinction of different contributions to the total cell impedance ($\hat{Z}(\nu \rightarrow 0)$), in particular the quantification of the Li^+ diffusion resistance (R_{Diff}). The causality of our impedance spectra is checked by *Kramers-Kronig* transformation tests in order to rule out instationary states within the measurement setup. The spectra are fitted by an equivalent circuit including a non-ideal *Warburg*-short element (Ws). These methods were applied to three different electrolytes: (i) The carbonate-based standard battery electrolyte LP30 with 1 mol/L Li-PF_6 dissolved in EC/DMC (1:1 wt.-%). (ii) An equimolar mixture of tetraglyme (G4) and the lithium salt lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Li-TFSI). (iii) A binary mixture of the ionic liquid (IL) 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMP-TFSI) and the Li salt Li-TFSI.

A strong difference between the values of t^{Strom} and t^{NMR} is observed. In order to rationalize this discrepancy between the Li^+ transfer on the one hand and the Li^+ transport on the other, we apply Onsager relations to the migration and diffusion currents in the cell. We show that the Li^+ transference number (t^{Strom}) can be considerably smaller as compared to the Li^+ transport number (t^{NMR}), if strong Li^+ -anion interactions lead to strongly correlated movements of cations and anions into the same direction. Furthermore, we give guidance to the correct application of the PP method including the characteristic time interval $\Delta t_{\text{optimal}}$ that needs to be passed before determining the correct initial current I_0 . Thus, we make clear that in principal the values of t^{Strom} and t^{PP} are identical.⁹⁹

In the **third part** of this work hydrosulphide and hydroselenide organic salts are studied by means of thermogravimetric measurements. By preliminary tests we found out that

imidazolium hydrochalcogenides show a remarkable high volatility, allowing their quantitative sublimation below 100 °C at a pressure of 10^{-2} mbar. To the state of our knowledge a comparable high volatility below the melting temperature is a novelty for the class of aprotic ionic liquids. At elevated temperatures decomposition into the respective alkylimidazoles and 1-methyl-3-alkylimidazolchalcogenones occurs, which impedes a reliable determination of vaporisation enthalpies by the isothermal TGA analysis at atmospheric pressure.

Comparing experimentally determined evaporation enthalpies with those determined by theoretical DFT calculations emphasize that decomposition products cross over to the gas phase much easier, which is confirmed by the characterization of the re-condensation residues. The DFT calculations lead also to stable gas phase decomposition products, which become detected by EI-MS measurements. The full synthetic access to the hydrochalcogenide ILs by the water- and halide-free reaction of methylcarbonate precursors with hydrogen chalcogenides can be found in the manuscript and the supporting information, respectively.¹⁰⁰

5 Kumulativer Teil

Der kumulative Teil der Dissertation enthält eine kurze Einleitung, eine Zusammenfassung sowie eine Diskussion der wichtigsten Ergebnisse der jeweiligen Publikation. Die gezeigten Abbildungen wurden, falls notwendig, ins Deutsche übersetzt und teilweise nachbearbeitet. Zur Übereinstimmung mit den Veröffentlichungen wurde die anglo-amerikanische Zahlenformatierung beibehalten. Die Genehmigungen der Verwendung von Publikationsinhalten für diese Dissertation liegt vor, wobei das Recht zur Veröffentlichung beim jeweiligen Verlag verbleibt. Eine detaillierte Beschreibung und Diskussion der Experimente sowie weiterführender Literatur sind in den Publikationen nachzulesen. Der jeweilige Eigenanteil wird abschnittsweise erklärt.

5.1 Li⁺-Ionentransport in IL-basierten Elektrolyten und der Einfluss von Sulfonat-basierten Zwitterion-Additiven

F. Wohde, R. Bhandary, J.M. Moldrickx, J. Sundermeyer, M. Schönhoff und B. Roling

Li⁺ Ion Transport in Ionic Liquid-based Electrolytes and the Influence of Sulfonate-based Zwitterion Additives

Solid State Ionics, **2016**, 284, 37–44.

Einleitung, Diskussion und Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Publikation⁹⁸ wurde der Einfluss von Sulfonat-basierten Zwitterion (ZI)-Additiven auf den Li⁺-Ionentransport in IL-basierten binären Elektrolytmischungen aus BMP-TFSI und Li-TFSI untersucht. Die detaillierten Synthesevorschriften und Charakterisierungen der Zwitterionen 1-(1-Butylpyrrolidinium)butan-4-sulfonat (ZN) und 1-(1-tri-*n*-Butylphosphonium)butan-4-sulfonat (ZP) sind den ergänzenden Informationen zu entnehmen.

Roling *et al.* untersuchten bereits die thermodynamischen Eigenschaften binärer Mischungen in Abhängigkeit der Lithiumkonzentration und stellten fest, dass der Anteil der Li⁺-Ionen am Massetransport stets geringer als ihr spezifischer Stoffmengenanteil ist.³⁶

Die resultierenden, niedrigen apparenten Transferzahlen gehen ursächlich auf die Bildung relativ großer und stabiler Li^+ /Anion-Komplexe zurück, welche langsamer diffundieren als das organische Kation der IL.^{101–103} Die binären Mischungen BMP-TFSI / Li-TFSI sind somit noch nicht für eine Batterieanwendung optimiert. Zur Verbesserung ihrer elektrochemischen Eigenschaften wurden verschiedene Additive, wie molekulare Lösungsmittel³³, aber auch Zwitterionen¹⁰⁴ vorgeschlagen. Motiviert wurde der zuletzt genannte Ansatz durch die Beobachtung von Li^+ -Transportzahlen größer 0.5 in der binären Li-Salz / ZI-Mischungen durch *Ohno* und Mitarbeiter.¹⁰⁵ *Forsyth, MacFarlane* und Mitarbeiter beobachteten eine kontinuierliche Zunahme der Li^+ -Eigendiffusionskoeffizienten in ternären Mischungen IL / Li-Salz / ZI durch Zugabe der Zwitterionen.⁶¹ Die Ursache dieses Effekt wurde jedoch nicht aufgeklärt.

Die Stöchiometrie der von uns untersuchten Mischungen lässt sich wie folgt beschreiben:

$$(1-y) \cdot [x \cdot \text{Li-TFSI} + (1-x) \cdot \text{BMP-TFSI}] + y \cdot \text{ZI}$$

Wird die Salzkonzentration über die spezifischen molaren Massen M sowie die Dichte ρ der Mischungen berechnet (22), so lassen sich mit den in (23) zusammengefassten Gleichungen die jeweiligen Konzentrationen ausrechnen:

$$c_{\text{Salz}} = \frac{(1-y) \cdot \rho}{(1-y) \cdot [x \cdot M_{\text{Li-TFSI}} + (1-x) \cdot M_{\text{BMP-TFSI}}] + y \cdot M_{\text{ZI}}} \quad (22)$$

$$c_{\text{Li}} = x \cdot c_{\text{Salz}} \quad c_{\text{BMP}} = (1-x) \cdot c_{\text{Salz}} \quad c_{\text{TFSI}} = c_{\text{Salz}} \quad c_{\text{ZI}} = \frac{y}{1-y} \cdot c_{\text{Salz}} \quad (23)$$

In Abb. 2 sind die einzelnen Komponenten der ternären Mischungen skizziert und in Tab. 2 die genaue Zusammensetzung aufgelistet.

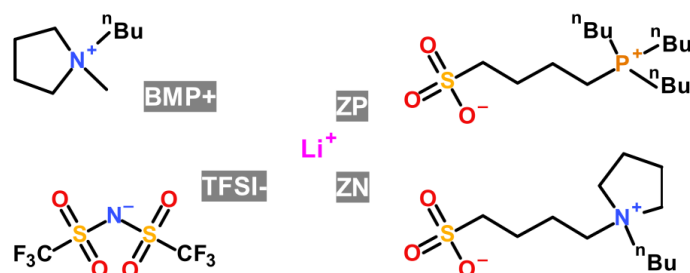


Abb. 2 Strukturformeln der Ionen und der Zwitterionen in den untersuchten Mischungen.

Tab. 1 Untersuchte Elektrolyte: Stöchiometrische Koeffizienten x und y ; sowie Li^+ - und ZI-Konzentrationen.

Elektrolyt	Ionische Flüssigkeit	Li-Salz	Zwitterion	x	y	$c_{\text{Li}} / \text{mol L}^{-1}$	$c_{\text{ZI}} / \text{mol L}^{-1}$
#1a	BMP-TFSI	-	-	0	0	0	0
#2a	·	Li-TFSI	-	0.24	0	0.90	0
#2b	·	·	-	0.37	0	1.49	0
#3a	·	·	ZN	0.25	0.06	0.89	0.22
#3b	·	·	ZN	0.25	0.17	0.84	0.71
#3c	·	·	ZN	0.40	0.06	1.60	0.23
#3d	·	·	ZN	0.50	0.22	1.75	1.00
#3e	·	·	ZP	0.25	0.06	0.89	0.22
#3f	·	·	ZP	0.25	0.20	0.79	0.80
#3g	·	·	ZP	0.40	0.06	1.57	0.23
#3h	BMP-TFSI	Li-TFSI	ZP	0.50	0.26	1.59	1.10

Mit dem Ziel, die Elektrolyte aus Tab. 1 bezüglich thermodynamischer und elektrochemischer Eigenschaften zu untersuchen sowie den Ionentransport und die Viskosität zu charakterisieren, wurde eine Kombination verschiedener Experimente (a)–(c) ausgeführt:

(a) DSC-Untersuchungen halfen dabei, den Temperaturbereich ohne Kristallisation für Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen einzugrenzen. Die hierzu in Abb. 3 und Abb. 4 gezeigten Resultate verdeutlichen den positiven Einfluss zwitterionischer Additive anhand einer verminderten Kristallisationsneigung mit zunehmendem ZI-Anteil (grüne und blaue Kurve; $y = 0.17$ und $y = 0.22$).

(b) Cyclovoltammetrische Untersuchungen zwischen -0.5 V und 6 V *versus* Li^+/Li , siehe Abb. 5, zeigten eine große anodische Stabilität der Zwitterionen von bis zu $5\text{--}6 \text{ V}$. Im kathodischen Bereich um 0 V wird ein signifikanter elektrochemischer Unterschied bei den ternären Mischungen beobachtet. Für Mischungen mit einem geringen ZI-Anteil ($y = 0.06$) lassen sich reversible Li^+ -Reduktions-/Reoxidationspeaks detektieren. Für Mischungen mit höheren ZI-Anteilen ($y = 0.20$ oder $y = 0.26$) können keine Reoxidationspeaks oberhalb von 0 V festgestellt werden, was auf eine irreversible reduktive Zersetzung der ternären Mischung unterhalb von 0 V schließen lässt.

(c) Untersuchungen der Ionenleitfähigkeit σ und der dynamischen Viskosität η führten zu den in Abb. 6 und Abb. 7 dargestellten *Arrhenius*-Plots. Hierin sind nur die σ -Daten und die η -Daten dargestellt, bei denen die Probe entweder flüssig oder unterkühlt vorliegt, sodass Kristallisationseffekte ausgeschlossen sind. Weitere Angaben zum verwendeten Messequipment können der Publikation⁹⁸ entnommen werden.

BMP-TFSI zeigt die höchste Ionenleitfähigkeit mit einem Wert von 3.2 mS/cm bei 30 °C, siehe Abb. 6. Die Zugabe von Li-TFSI führt zu einer starken Abnahme dieser Leitfähigkeit, sodass die binäre Mischung mit $x = 0.37$ einen Wert von 0.24 mS/cm bei 30 °C anzeigt. Die Zugabe von ZI führt zu keinem signifikanten Zuwachs der Leitfähigkeit. Beispielsweise zeigt die ternäre Mischung mit $x = 0.4$ und $y = 0.06$ einen Wert von 0.29 mS/cm bei 30 °C. Die Viskositäten η sind durch eine typische inverse Proportionalität mit der Leitfähigkeit σ verknüpft ($\eta \propto \sigma^{-1}$), vergleiche Abb. 6 und Abb. 7. Beides, die Zugabe von Li-TFSI und die Zugabe von Zwitterionen zu BMP-TFSI, führt zu einer Zunahme der Viskosität. Die Temperaturabhängigkeit sowohl der Ionenleitfähigkeit σ als auch der Viskosität η kann durch die *Vogel-Fulcher-Tammann-Beziehung*¹⁰⁶ hinlänglich beschrieben werden. Dieses VFT-Verhalten manifestiert sich in einer deutlichen Krümmung der Datenpunkte im *Arrhenius-Plot*.

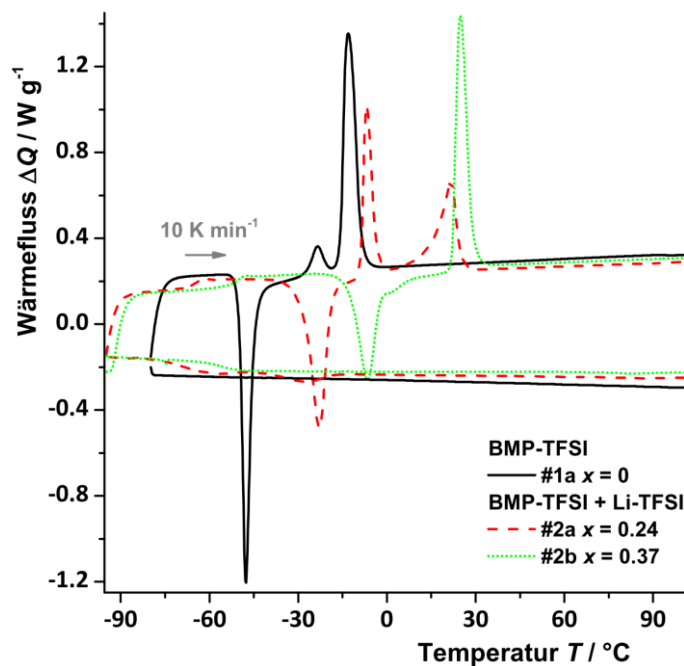


Abb. 3 DSC-Wärmefluss (Heiz-/Abkühlrate: $\pm 10 K/min$) zu BMP-TFSI sowie binären Mischungen.

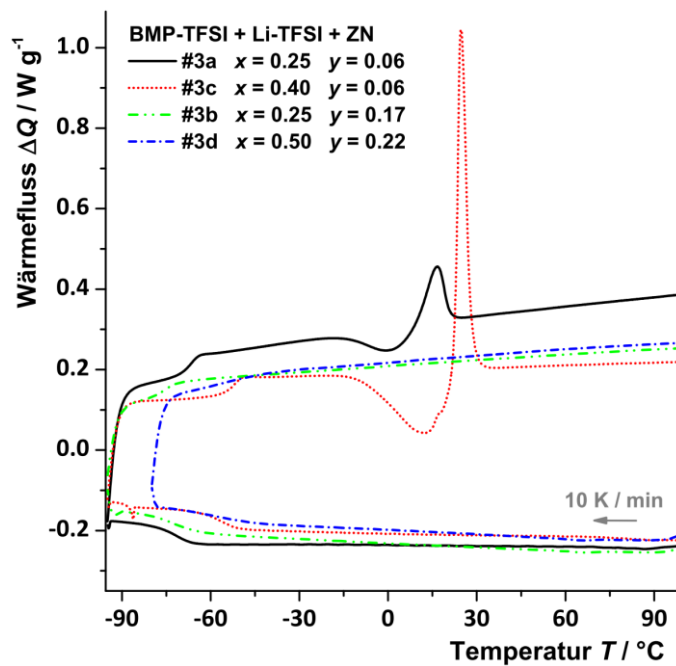
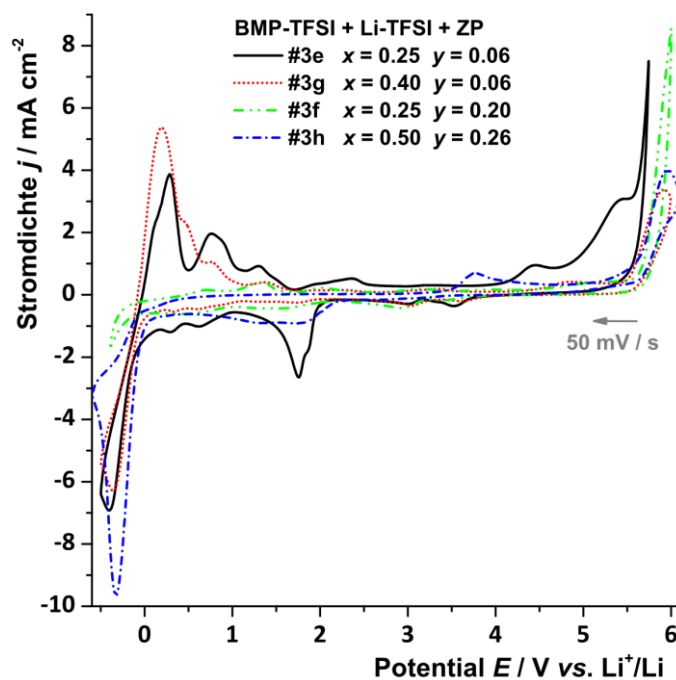
Abb. 4 DSC-Wärmefluss (Heiz-/Abkühlrate: ± 10 K/min) für einige ternäre Mischungen.

Abb. 5 Cyclovoltammogramme bei 60 °C aufgezeichnet für verschiedene ternäre Mischungen.

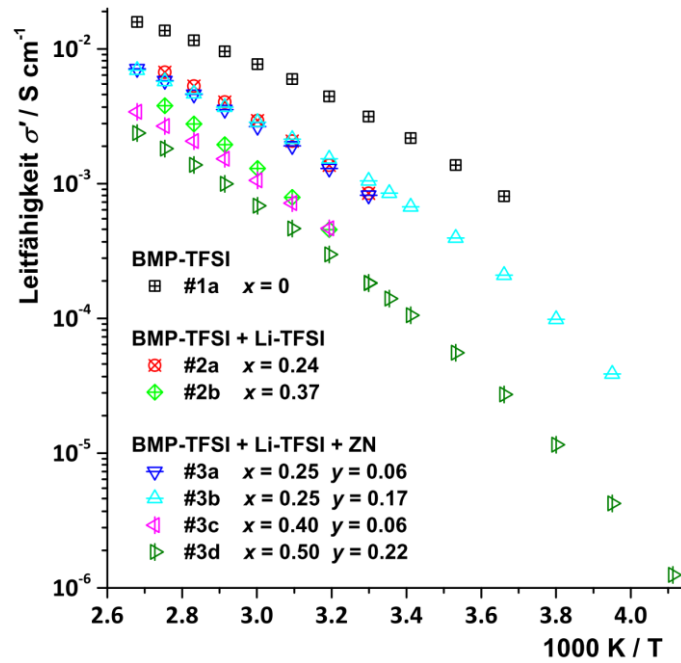


Abb. 6 Arrhenius-Plot der Ionenleitfähigkeit der binären Mischungen sowie der ternären Mischungen im Vergleich zur reinen IL.

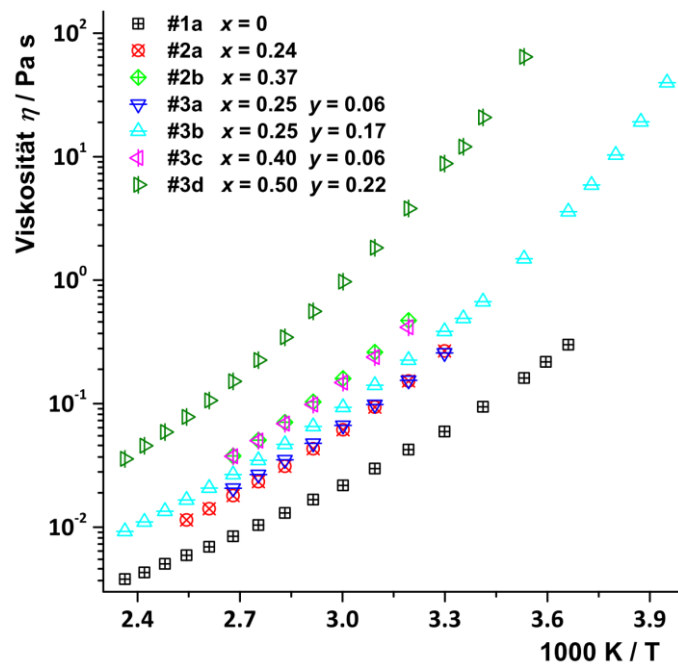


Abb. 7 Arrhenius-Plot der Viskosität der binären Mischungen sowie der ternären Mischungen im Vergleich zur reinen IL.

Gemäß der *Arrhenius*-Gln. (24) und (25) wurden die jeweiligen Aktivierungsenergien im Temperaturbereich zwischen 70 °C und 90 °C bestimmt.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_{A,\sigma} / RT) \quad (24)$$

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(E_{A,\eta} / RT) \quad (25)$$

In Tab. 2 sind die berechneten Aktivierungsenergien zur Leitfähigkeit $E_{A,\sigma}$ und zur Viskosität $E_{A,\eta}$ aufgelistet. Die Differenzen dieser Werte deuten auf eine Entkopplung der Bewegungsdynamik von langsamen und schnellen Spezies hin.¹⁰⁷ Als Maß hierfür kann der Kopplungsindex α dienen, welcher das Verhältnis $E_{A,\sigma} / E_{A,\eta}$ der beiden Aktivierungsenergien bildet. Ein niedriger α -Wert von 0.7 wird für die reine IL beobachtet. Durch Zugabe von Li-TFSI verringert sich der Unterschied der Aktivierungsenergien, wohingegen die Zugabe von ZI wieder zu einer stärkeren Entkopplung führt. Dies deutet darauf hin, dass die Aktivierungsenergien zum Aufbrechen von Bindungen in einer breiteren Verteilung vorliegen.¹⁰⁸

Zur Stützung dieser These wurden mittlere Diffusionskoeffizienten mittels gepulster Feldgradienten-NMR bei 60 °C und 90 °C für Li- und TFSI⁻-Spezies bestimmt. In Tab. 2 sind darüber hinaus die jeweiligen Quotienten $D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}} / D_{\text{Li}}^{\text{NMR}}$ angegeben, dessen Werte zwischen 1.6 und 10 liegen. Die höchsten Werte werden für Mischungen mit einem hohen Zwitterionenanteil erzielt, was in Abb. 8 graphisch verdeutlicht wird. Es ist somit für diese Mischungen eine starke Entkopplung der TFSI- und Li-Eigendiffusionen nachgewiesen.

Zum besseren Verständnis der deutlichen Entkopplungen von Aktivierungsenergien einerseits und den spezifischen Mobilitäten andererseits wurden darüber hinaus ⁷Li-NMR-Untersuchungen und *Raman*-Messungen durchgeführt. Eine Änderung der molekularen Umgebung der Li⁺-Kationen durch Zugabe von Sulfonat-basierten Zwitterionen konnte durch Analyse der chemischen Verschiebung δ gemäß ⁷Li-NMR verdeutlicht werden, siehe Abb. 9. *Raman*-Untersuchungen konnten zeigen, dass sich die molekulare Umgebung der TFSI⁻-Anionen durch Zugabe von Li-TFSI und ZI geändert hat, siehe Abb. 10.

Tab. 2 Vergleich der Mischungen: Zusammensetzung, Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit und der Viskosität, Kopplungsindex und Verhältnis der Diffusionskoeffizienten bezüglich TFSI- und Li-Spezies.

Elektrolyt	Ionische Flüssigkeit	Li-Salz	Zwitterion	Stöchiometr. Koeffizienten		Aktivierungsenergien / kJ mol^{-1}		Kopplungsindex	60°C:		90°C:		$\frac{D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}}}{D_{\text{Li}}^{\text{NMR}}}$
									$D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}}$	$D_{\text{Li}}^{\text{NMR}}$	$D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}}$	$D_{\text{Li}}^{\text{NMR}}$	
				x	y	$E_{A,\sigma}$	$E_{A,\eta}$	α	/ $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		/ $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		
#1a	BMP-TFSI	-	-	0	0	17.4	24.7	0.70	-	-	-	-	-
#2a	·	Li-TFSI	-	0.24	0	25.5	30.1	0.85	-	-	-	-	-
#2b	·	·	-	0.37	0	33.1	34.3	0.96	6.7	4.9	1.4	24.8	14.6
#3a	·	·	ZN	0.25	0.06	23.9	29.0	0.82	-	-	-	-	-
#3b	·	·	ZN	0.25	0.17	21.9	30.9	0.71	17.2	2.2	7.8	45.4	7.4
#3c	·	·	ZN	0.40	0.06	27.5	33.3	0.83	-	-	-	-	-
#3d	·	·	ZN	0.50	0.22	29.9	45.0	0.66	11.2	1.1	10.2	-	-
#3e	·	·	ZP	0.25	0.06	23.3	30.3	0.77	16.0	8.1	2.0	41.0	26.0
#3f	·	·	ZP	0.25	0.20	23.1	32.2	0.72	15.5	1.8	8.6	44.0	5.3
#3g	·	·	ZP	0.40	0.06	31.5	33.1	0.94	5.9	3.6	1.6	22.0	12.0
#3h	BMP-TFSI	Li-TFSI	ZP	0.50	0.26	31.4	44.7	0.70	-	-	-	-	-

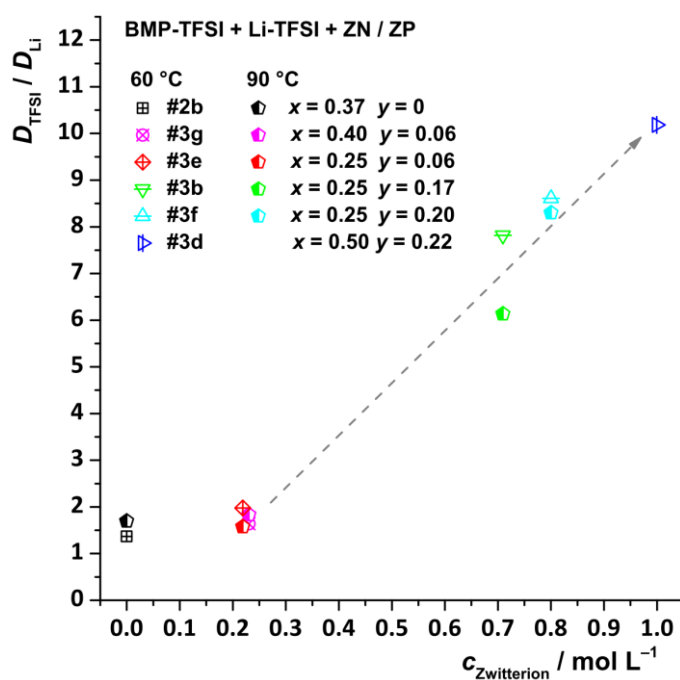


Abb. 8 Auftragung des Quotienten $D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}} / D_{\text{Li}}^{\text{NMR}}$ gegen c_{Zi} bei 60 °C und 90 °C.

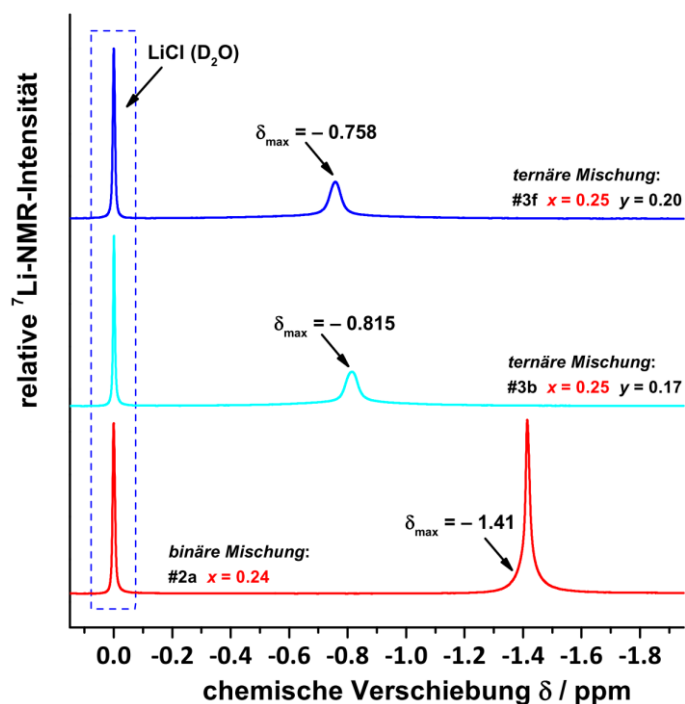


Abb. 9 ^7Li -NMR-Spektren von ternären Mischungen im Vergleich zu binärer Mischung.

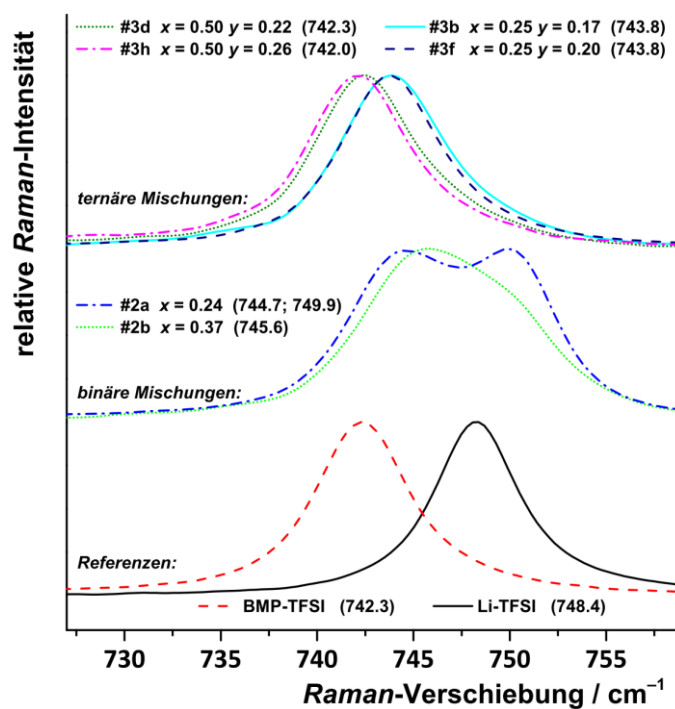


Abb. 10 Raman-Spektren von Referenzsubstanzen, binärer und ternärer Mischungen im Wellenzahlbereich von 725 cm^{-1} bis 760 cm^{-1} . Die Raman-Banden resultieren aus der Expansion und Kontraktion des TFSI $^-$ -Anions.

Der Vergleich zwischen binärer Mischung und ternären Mischungen bei vergleichbarem Li-TFSI-Anteil und hohen ZI-Anteilen zeigt in Abb. 9 eine Tieffeld-Verschiebung durch Zugabe von ZI. Dies deutet auf eine ausgeprägte Veränderung der Li^+ -Ionenkoordination hin, welche von *Funazukuri* und Mitarbeitern bei Zugabe von Wasser zu einer binären IL / Li-TFSI-Mischung ebenfalls beobachtet wurde.¹⁰⁹ Die Autoren schließen hieraus, dass Wasser die TFSI⁻-Anionen in der ersten Koordinationsschale des Li^+ -Ions verdrängt. Die Freisetzung von TFSI⁻-Anionen kann durch die Lage der in Abb. 10 dargestellten TFSI⁻-typischen *Raman*-Banden zwischen 760 cm^{-1} und 730 cm^{-1} bestätigt werden.¹¹⁰ Die Bande für reines BMP-TFSI liegt bei 742 cm^{-1} und wird durch die schwache Wechselwirkung des TFSI⁻-Anions mit dem BMP^+ -Kation als Bande für ‚freies‘ TFSI angesehen.^{101,111,112} Eine stärkere Wechselwirkung des TFSI⁻-Anions mit Li-Kationen in Li-TFSI führt zu einer Verschiebung der Bande zu 748 cm^{-1} . In den untersuchten binären Mischungen sind beide Banden detektierbar, was auf eine Koordination zu Li^+ und BMP^+ gleichermaßen hindeutet. Im Gegensatz dazu ist in ternären Mischungen mit hohem ZI-Anteil lediglich eine Bande bei 742 cm^{-1} detektierbar. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass in den hier untersuchten Mischungen mit Sulfonat-Zwitterionen die ‚freigesetzten‘ TFSI⁻-Anionen hauptsächlich mit den BMP^+ -Kationen und nicht mit Li^+ -Kationen interagieren und in den ternären Mischungen tatsächlich stabile Li^+/ZI -Komplexe vorliegen.

Die abschließende Diskussion der Arbeit wendet sich im ersten Teil der Definition eines modifizierten *Walden*-Plots mit neu definierten Referenzlinien zu. Der zweite Teil greift alle zuvor präsentierten Resultate auf und verknüpft übergreifend sämtliche erzielten wissenschaftlichen Ergebnisse. Die Leitfähigkeits- und Viskositätsdaten wurden anhand des *Walden*-Plots Abb. 11 analysiert. Dieser modifizierte *Walden*-Plot basiert auf einer Verknüpfung der *Nernst-Einstein*-Gleichung (26) mit der *Stokes-Einstein*-Gleichung (27):

$$\sigma = \frac{c_{\text{Salz}} \cdot N_{\text{A}} \cdot e^2}{k_{\text{B}} \cdot T \cdot H_{\text{R}}} \cdot \left[(1-x) \cdot D_{\text{BMP}} + x \cdot D_{\text{Li}} + D_{\text{TFSI}} \right] \quad (26)$$

$$D_i = \frac{k_{\text{B}} \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i} \quad (27)$$

Hier definieren D_i und r_i Diffusionskoeffizienten und hydrodynamische Radien der ionischen Spezies i . H_{R} steht für das *Haven*-Verhältnis, welches Kreuzkorrelationen zwischen der Bewegung verschiedener Ionen repräsentiert.⁷¹ Die anderen Variablen

haben ihre typische Bedeutung. Grundlage der hydrodynamischen Radien sind literaturbekannte *van-der-Waals*-Radien.^{113,114}

Die molare Leitfähigkeit Λ ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c_{\text{Salz}}} = \frac{N_A \cdot e^2}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot H_R} \cdot \underbrace{\left[(1-x) \cdot \frac{1}{r_{\text{BMP}^+}} + x \cdot \frac{1}{r_{\text{Li}^+}} + \frac{1}{r_{\text{TFSI}^-}} \right]}_{\equiv \frac{1}{r_{\text{eff}}}} \quad (28)$$

Die molare Leitfähigkeit Λ kann unter idealisierten Bedingungen vorhergesagt werden, wenn die inverse Viskosität η^{-1} bekannt ist. Um Abweichung vom Idealverhalten darzustellen, lassen sich mithilfe von Gl. (28) unter Berücksichtigung der Mischungsstöchiometrie und unterschiedlicher *van-der-Waals*-Radien Referenzlinien definieren, welche für verschiedene Elektrolytsysteme mit den experimentellen Daten allgemeingültig verglichen werden können.⁶⁹ Die genaue Lage der Referenzlinie wird ausschließlich durch das *Haven*-Verhältnis definiert. Abweichungen vom *Stokes-Einstein*-Verhalten werden in der Literatur häufig mit der willkürlichen KCl-Linie vorgenommen, welche lediglich durch einen einzigen Messpunkt definiert ist, in der Realität eine Steigung kleiner eins aufweist und keine physikalische Grundlage besitzt.¹⁰⁶

Der Vergleich zwischen den experimentellen Daten und der modifizierten Referenzlinie zu den untersuchten binären und ternären Mischungen lässt auf eine dynamische Entkopplung zwischen schnelleren und langsameren Ionenspezies schließen, welche durch eine Erhöhung des ZI-Anteils verstärkt wird und von der Messtemperatur abhängt ist, siehe Abb. 11. Die Ursache für die Verletzungen der zugrunde gelegten *Stokes-Einstein*-Gesetzmäßigkeit nach Gl. (27) kann somit in dieser Arbeit auf unterschiedliche Ionenmobilitäten zurückgeführt werden.

Es zeigt sich, dass bei hohen Temperaturen die für ionische Flüssigkeiten typischerweise erzielten *Haven*-Verhältnisse von 1.5 bis 2 anzunehmen sind.³⁶ Dies entspricht einem einfachen Flüssigkeitsverhalten, welches jedoch durch eine dynamische Entkopplung unterschiedlich mobiler Spezies gestört wird und sich in einer von eins abweichenden Steigung im *Walden*-Plot bemerkbar macht. Dieser Zusammenhang wird somit für die Abweichungen bezüglich der in Gl. (28) idealisiert zusammengefassten *Nernst-Einstein*- und *Stokes-Einstein*-Gesetze angeführt, welche die Basis für die zuvor benannte Referenzlinie ist.

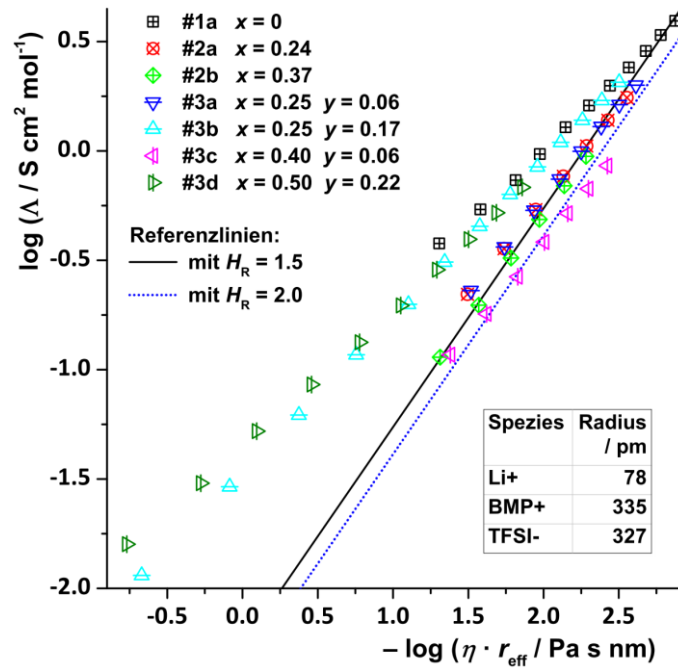


Abb. 11 Modifizierter *Walden-Plot* der molaren Leitfähigkeit und Viskositätsdaten, beinhaltet zwei Referenzlinien definiert mit der Gleichung (28) unter Vorgabe eines *Haven*-Verhältnisses von 1.5 beziehungsweise 2.0.

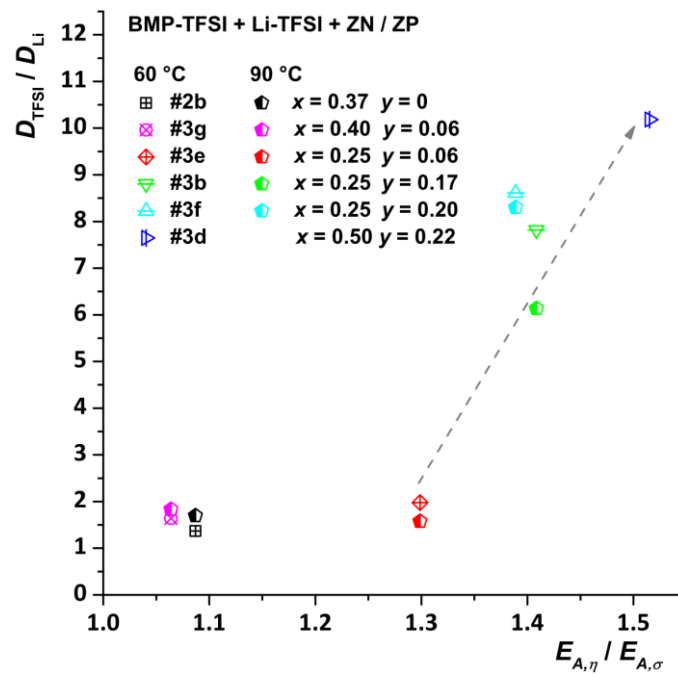


Abb. 12 Auftragung der Quotienten $D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}} / D_{\text{Li}}^{\text{NMR}}$ gegen $E_{A,\sigma} / E_{A,\eta}$ bei 60 °C und 90 °C.

Die mittels PFG-NMR-Messungen erzielten Diffusionsdaten stützen die These, dass schnelle TFSI⁻-Anionen von signifikant langsameren Li⁺/ZI-Komplexen entkoppelt sind, was insbesondere bei den ternären Mischungen mit hohem ZI-Anteil zum Vorschein kommt, siehe Abb. 12. Demzufolge bestimmen maßgeblich die schnellen TFSI⁻-Anionen die Leitfähigkeit, während die langsameren Li⁺/ZI-Komplexe die Viskosität bestimmen. Dieser Zusammenhang führt zu Verletzungen der *Stokes-Einstein-Relation*, wie bereits im Zusammenhang mit Abb. 11 festgestellt wurde. Als Ursache für dieses Verhalten können die jeweils unterschiedlichen pKa-Werte der H-TFSI-Säure (pKa ≈ -12) sowie der Alkylsulfonsäuren (pKa ≈ -2) herangezogen werden. Die pKa-Werte stehen hierbei stellvertretend für die unterschiedlich starken *Coulomb*-Wechselwirkungen zu den harten Hyrogenkationen H⁺ beziehungsweise den gleichermaßen harten Lithiumkationen Li⁺.¹¹⁵ Starke Wechselwirkungen zwischen Li⁺-Ionen mit Sulfonat-Gruppen wurden in einem anderen Kontext auch von *Ohno* und seinen Mitarbeitern beobachtet.¹¹⁶ Wir folgern hieraus, dass die sulfonat-basierten ZI die typischerweise diskutierten [Li(TFSI)₂]⁻-Komplexe aufbrechen und sich stabilere Li⁺/ZI-Komplexe formieren.

Zusammenfassend kann die vorliegende Arbeit einen grundlegenden Beitrag zum Verständnis des Li⁺-Ionentransports in IL-basierten Elektrolyten beisteuern sowie den negativen Einfluss von Sulfonat-basierten Zwitterionen bezüglich der kathodischen Verschiebung des Li⁺-Reduktionspotentials aufklären. Die starken Bindungen im Li⁺/ZI-Komplex führen zu einer thermodynamischen Stabilisierung des Li⁺-Ions in den ternären Mischungen. Diese verhindert einen schnellen Li⁺-Ladungstransfer, sodass bei hohen Überspannungen vielmehr eine irreversible reduktive Zersetzung der ternären Mischung eintritt und die reversible Li⁺-Reduktion / Li-Reoxidation unterbleibt. Zum Einsatz von binären Mischungen BMP-TFSI / Li-TFSI sollten in Zukunft dem Elektrolyten zwitterionische Additive zugesetzt werden, deren Li⁺-Ionen-Bindungsaffinität von dem der IL-Anionen nicht so stark abweicht und somit deren thermodynamische Stabilisierung reduziert wird.

Erklärung des Eigenanteils

Die Herren Prof. Dr. Bernhard Roling und Prof. Dr. Jörg Sundermeyer haben die Arbeit initialisiert und betreut. Die Konzeption und Durchführung der Experimente wurde von mir erarbeitet und mit Herrn Roling abgestimmt. In Kooperation mit Frau Prof. Dr. Monika Schönhoff und Herrn Dr. Rajesh Bhandary erfolgte die experimentelle Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mittels PFG-NMR-Messungen. Die Synthese und Charakterisierung der Zwitterionen erfolgte durch Herrn Johannes Moldrickx im Rahmen seiner Bachelorarbeit¹¹⁷ in der Arbeitsgruppe Sundermeyer. Herr Dr. Istemi Kuzu und Frau Dr. Xiulan Xie unterstützten mich bei den *Raman*-Messungen für die ⁷Li-NMR-Studien. Die Etablierung der weiteren experimentellen Methoden für dieses Projekt führte ich selbstständig durch. Im Rahmen der Bachelorarbeiten^{118,119} der Herren Moritz Müller und Claudio Krug, welche unter meiner experimentellen und fachlichen Anleitung entstanden sind, wurden Vorarbeiten zu ersten PFG-NMR-Untersuchungen geleistet, sowie erstmalig das mechanische, thermische und elektrochemische Verhalten von ternären Mischungen charakterisiert. Frau Vivane Heddinga, Herr Stephan Bradler und Frau Zacharenia-Eirini Kostaki haben im Rahmen eines Forschungspraktikums während ihres Masterstudiums unter meiner Anleitung elektrochemische und thermische Stabilitäts-, Ionenleitfähigkeits- und Viskositätsmessungen zu den ternären Mischungen durchgeführt. Hierzu leitete ich die experimentelle Organisation und Durchführung an. Von mir wurden die komplette Auswertung und die Zusammenstellung der Messergebnisse geleistet. Die dargestellten Ergebnisse wurden intensiv mit Herrn Roling diskutiert. Die Erstellung des wissenschaftlichen Manuskripts wurde von mir übernommen. Die elektronische Ergänzung wurde von Herrn Moldrickx erstellt und meinerseits korrigiert. Herr Sundermeyer ergänzte eine kleinere Passage zu pKa-Werten im Manuskript. Korrekturarbeiten wurden hauptsächlich von Herrn Roling durchgeführt. Korrekturvorschläge von Frau Schönhoff rundeten die Arbeit ab. Ich übernahm die Korrespondenz mit den Gutachtern sowie dem Editor der Fachzeitschrift *Solid State Ionics* eigenständig.

5.2 Li⁺-Transferzahlen in verschiedenen Flüssigelektrolyten durch Tieffrequenz-Impedanzspektroskopie bei variablen Elektrodenabständen

F. Wohde, M. Balabajew und B. Roling

Li⁺ Transference Numbers in Liquid Electrolytes obtained by Very-low-frequency Impedance Spectroscopy at variable Electrode Distances

Journal of the Electrochemical Society, seit dem 21.12.2015 in der Revision.

Einleitung, Diskussion und Zusammenfassung

Mit dem Ziel einen Li⁺-Batterieelektrolyten nach Maßgabe einer höheren Leistungsfähigkeit aus verschiedenen Komponenten wie Lösungsmittel, Li-Salz und Additiv zusammenzustellen, ist zunächst ein solides Verständnis der Transportprozesse im Elektrolytvolumen verbunden. Zugmann *et al.* stellten vor einigen Jahren vier verschiedene Messmethoden zur Bestimmung von Li⁺-Transferzahlen und Li⁺-Transportzahlen vergleichend gegenüber, unter anderem die PP- sowie die PFG-NMR-Methode.⁷³ Hierbei fällt auf, dass in den untersuchten Carbonat-basierten Elektrolytmischungen insbesondere die von diesen Methoden abgeleiteten Zahlenwerte t^{PP} und t^{NMR} nahezu identisch sind. Bei der zugrunde liegenden Betrachtung von konzentrierten Elektrolyten stimmte uns dieses Resultat jedoch kritisch, da es sich im betrachteten Konzentrationsbereich prinzipiell um zwei unterschiedliche Größen handeln sollte.

Im Rahmen dieser Publikation⁹⁹ wurde die Tieffrequenz-Impedanzspektroskopie (VLF-IS) zur Bestimmung von Li⁺-Transferzahlen angewendet und mit literaturbekannten PFG-NMR-Li⁺-Transportzahlen verglichen. Die hier zusammengefasste Publikation stellt auf Basis des *Onsager*-Formalismus und der linearen Antworttheorie nach Kubo^{88,89} einen Zusammenhang zwischen niedrigen Li⁺-Transferzahlen einerseits und einem hohen Korrelationsgrad bei der Kationen-Anionen-Bewegung andererseits her. Darüber hinaus werden die Differenzen der Li⁺-Transferzahlen, welche mit den beiden Methoden (i) VLF-IS und (ii) potentiostatischer Polarisation (PP) gemessen werden, diskutiert.

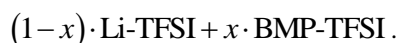
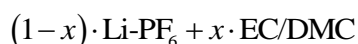
Nach einer Reihe von Arbeiten der Autoren Roling *et al.*³⁶, Aurbach *et al.*¹⁵, Hollenkamp, MacFarlane *et al.*^{37,38,42}, Endres *et al.*¹¹² und nach den umfassenden Arbeiten von

Watanabe et al.^{51,120,121} wird auch den hochkonzentrierten Elektrolyten auf Basis von Glymen oder ionischen Flüssigkeiten (IL) eine gewisse Zukunftsperspektive im Batteriesektor auf der Grundlage von hohen PFG-NMR-Li⁺-Transportzahlen^{54,120} eingeräumt. Es wurden jedoch bereits Artikel zu diesen neuartigen Elektrolytmischungen veröffentlicht, wonach insbesondere die IL-basierten Mischungen ohne Zusatz eines konventionellen organischen Lösungsmittels in der praktischen Batterieanwendung bei hohen Lade- und Entladeraten versagen.^{34,39,122} Daher lohnt es sich für uns, die Li⁺-Transferprozesse in hochkonzentrierten Elektrolyten zu analysieren und deren zukünftige Quantifizierung mittels einer robusten Methode sicherzustellen. Anschließend lassen sich die neuartigen IL- oder Glyme-basierten Elektrolyte mit den konventionellen Carbonat-basierten Elektrolyten vergleichen.

Die untersuchten Elektrolyte sind:

- (i) Der Standard-Batterieelektrolyt LP30 mit 1 mol/L Li-PF₆ und Additive gelöst in EC/DMC (1:1 wt.-%).
- (ii) Eine äquimolare Mischung aus Tetraglyme (G4) und dem Li-Salz Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (Li-TFSI), von *Watanabe* auch als *Solvat-IL*¹²³ oder *quasi-IL*²⁹ bezeichnet.
- (iii) Eine binäre Mischung der IL 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (BMP-TFSI) und dem Li-Salz Li-TFSI.

Die Li⁺-Transportzahlen zu diesen Elektrolyten sind bereits etabliert: (i) $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.39 - 0.47$ ^{124–126}, (ii) $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.52$ ⁵⁰, und (iii) $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.13$ ¹²⁷. Jedoch steht eine umfassende Untersuchung der jeweiligen Li⁺-Transferzahlen noch aus. Es sei bereits an dieser Stelle vermerkt, dass (iv) für eine ternäre Mischung BMP-TFSI / Li-TFSI / Zwitterion weitere Untersuchungsergebnisse im Abschnitt 6.1 ergänzt werden. Die Strukturformeln der untersuchten Elektrolyte (i)–(iii) sind in Abb. 13 angegeben. Die Zusammensetzung der Elektrolyte kann wie folgt beschrieben werden:



Der stöchiometrische Koeffizient x ist in Tab. 3 aufgeführt. Unter Berücksichtigung der Dichte der Mischungen ρ , kann die Li-Salzkonzentration für die Lösungsmittel (LM) G4, EC/DMC und BMP-TFSI wie folgt berechnet werden:

$$c_{\text{Li-Salz}} = \frac{(1-x) \cdot \rho}{(1-x) \cdot M_{\text{Li-Salz}} + x \cdot M_{\text{LM}}} \quad (29)$$

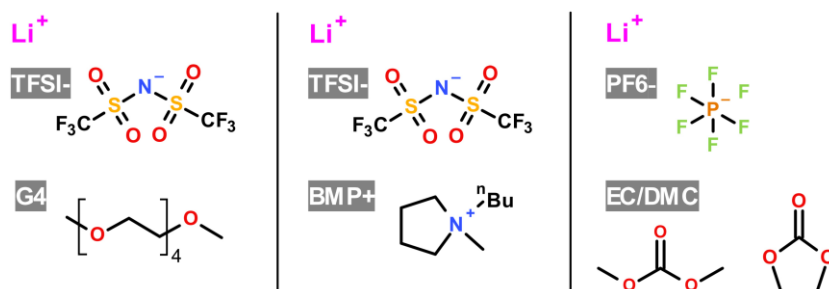


Abb. 13 Strukturformeln der Ionen und Zwitterionen in den untersuchten Mischungen.

Tab. 3 Untersuchter Elektrolyte: Stöchiometrische Koeffizienten; sowie Li-Salzkonzentrationen.

Elektrolyte	Solvens	Li-Salz	stöchiometrischer Koeffizient	$c_{\text{Li-Salz}}$
			x	/ mol L ⁻¹
EC/DMC / Li-PF ₆ (LP30)	EC/DMC	Li-PF ₆	0.92	1.00
G4 / Li-TFSI	Tetraglyme	Li-TFSI	0.50	2.75
BMP-TFSI / Li-TFSI (binäre Mischung)	BMP-TFSI	Li-TFSI	0.63	1.49

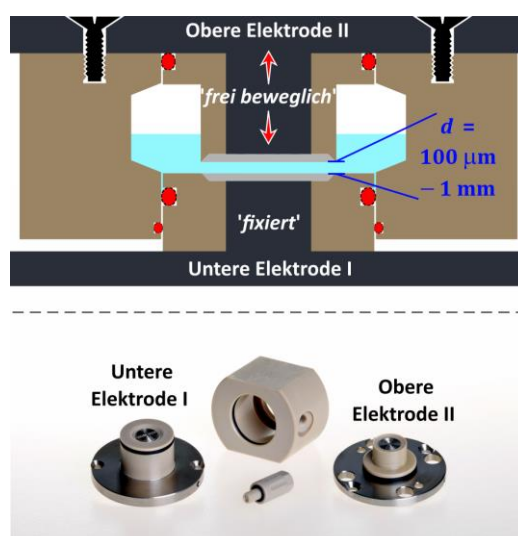


Abb. 14 Oben: Schematische Skizze der symmetrischen Li | Elektrolyt | Li-Zelle mit Abstandskontrolle; Unten: Foto der Probenzelle zu den VLF-Impedanzmessungen.

Für die VLF-IS-Messungen wurde eine symmetrische Li | Elektrolyt | Li-Zelle, mit der Möglichkeit variable Abstände mittels einer Mikrometerschraube einzustellen, konstruiert (siehe Abb. 14). In dieser Zelle wird auf einen Separator verzichtet, sodass die als limitierend wirkende Intra-/Interporendiffusion als Einflussfaktor auf^{10,13} auf die VLF-IS-Messungen ausgeschlossen und lediglich die Li^+ -Ionendiffusion/-migration im Elektrolytvolumen als spezifische Elektrolyteigenschaft untersucht werden kann. Dies wird durch geringe Elektrodenabstände d zwischen 100 μm und 1 mm ermöglicht ($\pm 10 \mu\text{m}$). Diese Abstände konnten durch eine Messung der Leerzellen-Kapazität verifiziert werden. Im Vergleich zu d können die Elektrodenoberflächen als relativ glatt und als planparallel angenommen werden. Die *ac*-Amplitude betrug maximal 1–2 mV_{rms} , sodass die *Faraday*-Ströme nur zu geringfügigen Änderungen der glatten Elektroden und der *SEI*-Widerstände führten. Darüber hinaus stellte diese kleine Amplitude eine linear Antwort des Systems sicher und die Ausbildung lediglich kleiner Konzentrationsgradienten verhinderten störende Konvektionseffekte. Nachdem die Zelle mit Elektrolyt befüllt wurde, wurden kontinuierlich Impedanzspektren im Frequenzbereich von 1 MHz–0.1 Hz aufgezeichnet, um die Li-Grenzflächenimpedanz zu überwachen. Typischerweise nach 24–48 h wurde die GF-Impedanz konstant, sodass die VLF-IS-Messungen gestartet werden konnten.

Das Fitten der Impedanzspektren wurde mit der Software RelaxIS (*rhd instruments*) und dem in Abb. 15 dargestellten Äquivalentschaltkreis ausgeführt. Hierin repräsentieren L eine Spule, R_{Vol} den ionischen Volumenwiderstand, zwei serielle $R \parallel \text{CPE}$ -Elemente die Grenzfläche (GF) und W_s das *Warburg-short*-Element. CPE_{DL} und CPE_{SEI} stehen als *constant phase elements* (CPE) für die nicht-ideale Elektrodenpolarisation beziehungsweise für das *solid electrolyte interface* (SEI), R_{CT} und R_{SEI} stehen für den Ladungstransferwiderstand und den korrespondierenden SEI-Widerstand.

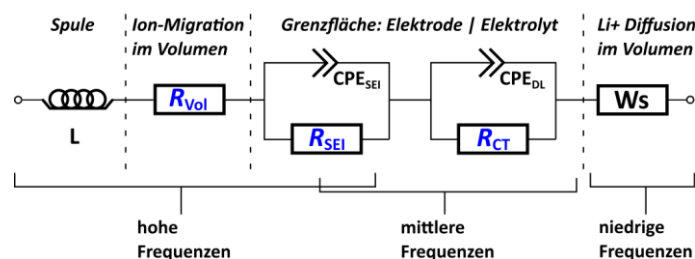


Abb. 15 Verwendeter Äquivalentschaltkreis zum Fitten der VLF-Impedanzspektren, welche mit der symmetrischen Li | Elektrolyt | Li-Zelle erhalten werden.

Nachdem Tieffrequenz-Impedanzspektren aufgezeichnet wurden, wurde deren Kausalität bezüglich eines stationären Zustands mittels des *Kramers-Kronig*-(KK)-Tests überprüft.¹²⁸ Für diesen Test wurde die Software Lin-KK (*KIT*) verwendet.^{129,130} Diese Software transformiert den Realteil des gemessenen Spektrum in den Imaginärteil und vergleicht das Ergebnis zum gemessenen Imaginärteil, siehe dazu den *Nyquist*-Plot in Abb. 16 a). Die gute Übereinstimmung zeigt, dass ein stationäres Verhalten in der Zelle während der Aufnahme der VLF-Impedanzspektren vorliegt. Die Residuen dieser Transformation sind definiert durch die relative Abweichung zwischen der gemessenen Impedanz \hat{Z} und der simulierten KK-Impedanz Z_{KK} :

$$\Delta_{\text{Re}}(\omega) = \frac{Z'_{\text{KK}}(\omega) - Z'(\omega)}{|\hat{Z}_{\text{KK}}(\omega)|} \quad (30)$$

$$\Delta_{\text{Im}}(\omega) = \frac{Z''_{\text{KK}}(\omega) - Z''(\omega)}{|\hat{Z}_{\text{KK}}(\omega)|} \quad (31)$$

Abb. 16 b) zeigt die Residuen aufgetragen gegen die Frequenz. Die Abweichungen liegen unterhalb von 1% im Frequenzbereich von 1 MHz bis hinab zu 0.109 mHz.

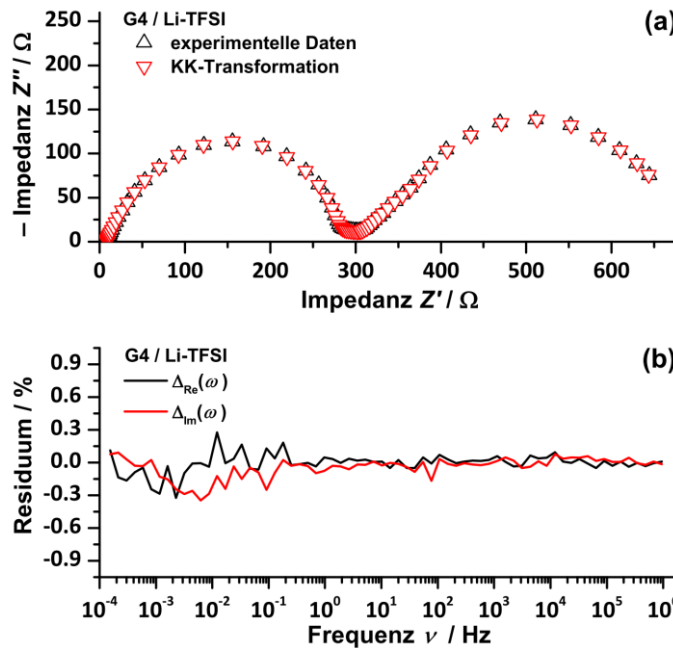


Abb. 16 Konsistenz-Test mittels *Kramers-Kronig*-Transformationen für den Elektrolyten G4 / Li-TFSI (a) Vergleich der experimentellen Daten mit KK-transformierten Daten im *Nyquist*-Plot; und (b) Frequenz-abhängige Residuen.

Die Li^+ -Diffusionsimpedanz, welche bei sehr niedrigen Frequenzen im Impedanzspektrum beobachtet wird, wurde mittels eines *Warburg-short*-Elements gefittet:

$$\hat{Z}_{\text{ws}}(\omega) = R_{\text{diffusion}} \cdot \frac{\tanh\left[(j \cdot \omega \cdot \tau)^\alpha\right]}{(j \cdot \omega \cdot \tau)^\alpha} \quad (32)$$

Hierin sind ω die Kreisfrequenz, j die imaginäre Einheit, τ eine charakteristische Zeit zur Ausbildung des stationären Diffusionsprofils über den Elektrolyten, und α ein charakteristischer Exponent.

Im Idealfall mit $\alpha = 0.5$ kann die Zeit τ mit dem Salzdifusionskoeffizienten D^{Salz} wie folgt beschrieben werden: ^{131,132}

$$\tau = \frac{d^2}{4 \cdot D^{\text{Salz}}} \quad (33)$$

Der Elektrodenabstand d wird hier aus dem Volumenwiderstand R_{Vol} und aus der unabhängig bestimmten spezifischen Ionenleitfähigkeit σ berechnet. Abb. 17 zeigt repräsentative VLF-Impedanzspektren, welche für den Elektrolyten G4 / Li-TFSI bei unterschiedlichen Elektrodenabständen zwischen 130 μm und 330 μm gemessen wurden. Ein Hochfrequenz-Halbkreis aufgrund des Grenzflächenwiderstands (SEI und Ladungstransfer) sowie eine Tieffrequenz-Diffusionsimpedanz kann deutlich detektiert werden. In Abb. 17 b) werden die Grenzflächenwiderstände R_{GF} und den Diffusionswiderstand R_{Diff} gegen den Elektrodenabstand d geplottet. Während R_{GF} unabhängig von d ist, zeigt der Diffusionswiderstand R_{Diff} die erwartete lineare Abhängigkeit zu d . Abb. 18 belegt, dass die Zeit τ eine quadratische Abhängigkeit zu d annimmt, wie nach Gl. (33) zu erwarten war.

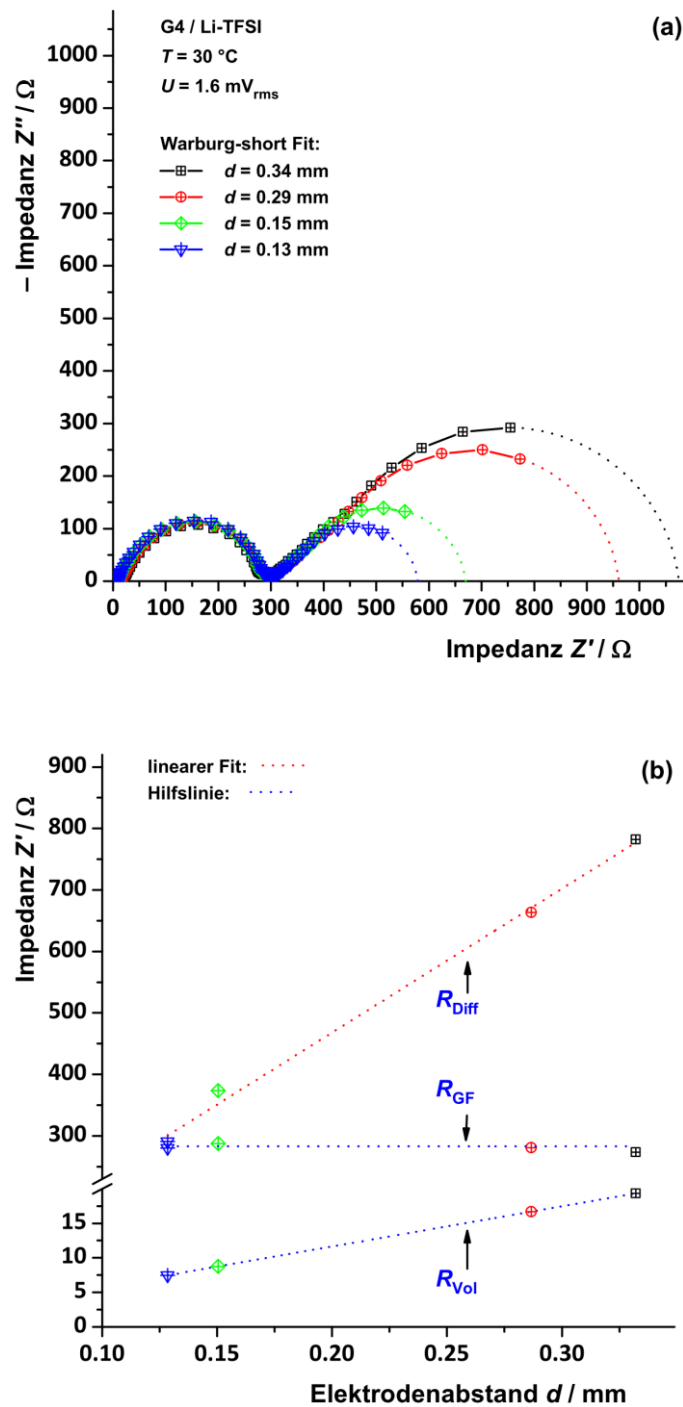
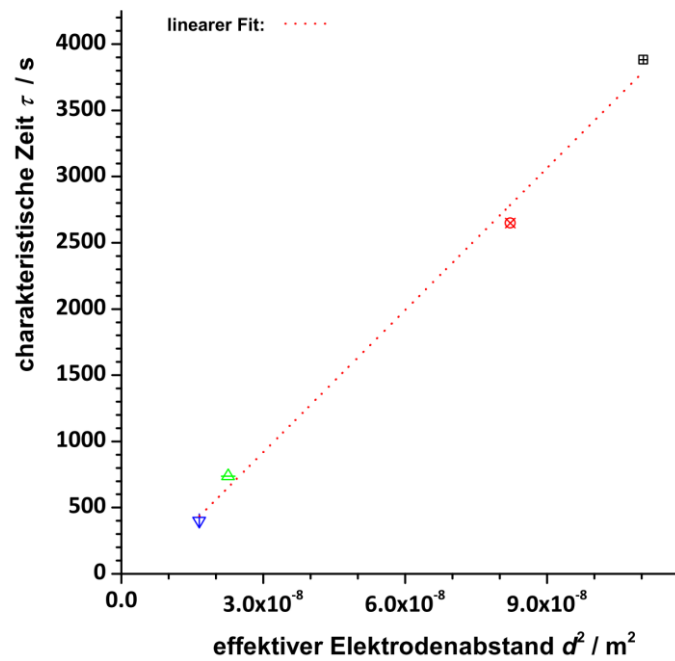


Abb. 17 (a) Nyquist-Plots der VLF-Impedanzspektren in Abhängigkeit des Elektrodenabstands d : gestrichelte Linien zeigen extrapolierten Fit; und (b) Auftragung der Widerstände: R_{Vol} , R_{GF} und R_{Diff} gegen d .

Abb. 18 Auftragung des Fit-Parameters τ gegen d^2 .Tab. 4 Fit-Parameter R_{Vol} , R_{GF} und R_{Diff} , τ , α ; Transferzahlen $t_{Li^+}^{Strom}$ und Transportzahlen $t_{Li^+}^{NMR}$. Der relative Fehler der Transferzahlen liegt im Bereich von 10%.

Elektrolyte	T / °C	d / mm	Widerstände / Ω			τ / s	α	Transfer- zahlen	Transport- zahlen
			R_{Vol}	R_{GF}	R_{Diff}			$t_{Li^+}^{Strom}$	$t_{Li^+}^{NMR}$
EC/DMC / Li-PF₆	30	0.70	5.3	464	75	994	0.29	7.1%	39% ¹²⁴
(LP30)	30	0.94	7.2	888	126	1226	0.30	5.7%	41% ¹²⁵
	30	0.71	5.4	435	77	874	0.27	7.1%	47% ¹²⁶
G4 / Li-TFSI	30	0.13	7.5	291	280	400	0.46	2.6%	52% ⁵⁰
(gelöste IL)	30	0.15	8.8	287	374	737	0.46	2.3%	
	30	0.29	16.7	281	663	2648	0.46	2.5%	
	30	0.33	19.3	274	782	3883	0.46	2.4%	
BMP-TFSI / Li-TFSI	60	0.34	23.2	165	486	1501	0.40	4.8%	13% ¹²⁷
(binäre Mischung)	60	0.56	38.3	408	628	1700	0.49	6.1%	
	60	0.62	41.9	449	678	1891	0.48	6.2%	

a: PFG-NMR-Messungen bei 20 °C ausgeführt.

Die Werte, welche für R_{Vol} und R_{Diff} aus den VLF-IS-Messungen erhalten wurden, werden zur Berechnung der Li^+ -Transferzahlen $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$ verwendet:

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}} = \frac{R_{\text{Vol}}}{R_{\text{Vol}} + R_{\text{Diff}}} \quad (34)$$

In Tab. 2 werden die Werte von $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$ und $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ für alle Elektrolyte verglichen. Im Fall von G4 / Li-TFSI werden Werte um $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}} = 0.025$ erzielt, welche wesentlich niedriger als die bekannte Transportzahl $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.52$, sind. Im Fall von LP30 liegt die Transferzahl $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$ im Bereich von 0.05–0.07, während die Transportzahl $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ im Bereich von 0.4 liegt. Für den IL-basierten Elektrolyt BMP-TFSI / Li-TFSI berechnet sich eine Transferzahl $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ im Bereich von 0.05–0.06. Dies entspricht circa einer Abweichung um den Faktor 2 zur Transportzahl $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}} = 0.13$. Zusammengefasst existiert für die beiden Elektrolyte G4 / Li-TFSI und LP30 ein signifikanter Unterschied zwischen den Li^+ -Transferzahlen und den Li^+ -Transportzahlen.

In den folgenden Absätzen wird die *Onsager*-Beziehung zur Berechnung der Ionenflüsse in Elektrolyten mit lediglich zwei Typen von univalenten mobilen Spezies in einem neutralen Solvent formuliert. Hieraus können wir einen sinnvollen Ausdruck zur Beschreibung der Li^+ -Transferzahl ableiten. Wir nehmen hierzu zunächst an, dass die Triebkräfte zum Ionenfluss der elektrochemische Potentialgradient der Kationen, $d\tilde{\mu}_+ / dx$, und der Anionen, $d\tilde{\mu}_- / dx$, sind. In diesem Fall kann der molare Fluss der Kationen, J_+ , und der Fluss der Anionen, J_- , folgendermaßen beschrieben werden:

$$J_+ = - \left(\frac{\sigma_{++}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} \right) \quad (35)$$

$$J_- = - \left(\frac{\sigma_{--}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} + \frac{\sigma_{-+}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} \right) \quad (36)$$

Hierin beschreiben σ_{++} , σ_{--} und σ_{+-} Transportkoeffizienten, während F für die *Faraday*-Konstante steht.

Die jeweiligen Triebkräfte $d\tilde{\mu}_i / dx$ sind gegeben durch:

$$\frac{d\tilde{\mu}_i}{dx} = z_i F \cdot \frac{d\varphi}{dx} + RT \cdot \frac{d \ln a_i}{dx} \quad (37)$$

Hier steht φ für das elektrische Potential, z_i und a_i für die Ladungsanzahl und für die Aktivität der ionischen Spezies i . Die anderen Symbole haben ihre übliche Bedeutung. Die Gl. (37) in die Gln. (35) und (36) eingesetzt, ergibt:

$$J_+ = - \left(\frac{\sigma_{++}}{F^2} \cdot \left[F \frac{d\varphi}{dx} + RT \cdot \frac{d \ln a_+}{dx} \right] + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \left[-F \frac{d\varphi}{dx} + RT \cdot \frac{d \ln a_-}{dx} \right] \right) \quad (38)$$

$$J_- = - \left(\frac{\sigma_{--}}{F^2} \cdot \left[-F \frac{d\varphi}{dx} + RT \cdot \frac{d \ln a_-}{dx} \right] + \frac{\sigma_{-+}}{F^2} \left[F \frac{d\varphi}{dx} + RT \cdot \frac{d \ln a_+}{dx} \right] \right) \quad (39)$$

Auf kurzen Zeitskalen eines potentiostatischen Polarisierungsexperiments oder bei hohen Frequenzen in einem impedanzspektroskopischen Experiment existieren im Volumen des Elektrolyten keine Konzentrations- oder Aktivitätsgradienten, sodass dem Ionentransport ausschließlich eine Migration zugrunde liegt. In diesem Fall können folgende Ausdrücke zu den Flüssen J_+ und J_- formuliert werden, mit E_{Vol}^0 als das elektrische Initialfeld ohne Konzentrationsgradienten im Volumen des Elektrolyten:

$$J_+ = - \left(\frac{\sigma_{++}}{F^2} \cdot F \frac{d\varphi}{dx} - \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \cdot F \frac{d\varphi}{dx} \right) = \frac{\sigma_{++} - \sigma_{+-}}{F} \cdot \left(- \frac{d\varphi}{dx} \right) = \frac{\sigma_{++} - \sigma_{+-}}{F} \cdot E_{\text{Vol}}^0 \quad (40)$$

$$J_- = - \left(- \frac{\sigma_{--}}{F^2} \cdot F \frac{d\varphi}{dx} + \frac{\sigma_{-+}}{F^2} \cdot F \frac{d\varphi}{dx} \right) = \frac{-\sigma_{--} + \sigma_{-+}}{F} \cdot \left(- \frac{d\varphi}{dx} \right) = \frac{-\sigma_{--} + \sigma_{-+}}{F} \cdot E_{\text{Vol}}^0 \quad (41)$$

Demnach ist die elektrische Migrationsstromdichte $j_{\text{Migration}}$ wie folgt beschrieben:

$$j_{\text{Migration}} = F \cdot (J_+ - J_-) = (\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}) \cdot E_{\text{Vol}}^0 \equiv \sigma_{\text{Migration}} \cdot E_{\text{Vol}}^0 \quad (42)$$

Entsprechend zur linearen Antworttheorie nach Kubo^{88,89} ist die Volumenleitfähigkeit $\sigma_{\text{Migration}}$ direkt verknüpft mit der Gleichgewichtsdynamik der Ionen in Abwesenheit eines elektrischen Feldes:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{Migration}} &= \frac{e^2}{6 \cdot V \cdot k_b T} \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \cdot \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^{N_+ + N_-} z_i \cdot \Delta \vec{R}_i(t) \right)^2 \\ &= \frac{e^2}{6 \cdot V \cdot k_b T} \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \cdot \frac{d}{dt} \left[\left(\sum_{i=1}^{N_+} \Delta \vec{R}_i(t) \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^{N_-} \Delta \vec{R}_j(t) \right)^2 - 2 \left(\sum_{i=1}^{N_+} \Delta \vec{R}_i(t) \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^{N_-} \Delta \vec{R}_j(t) \right) \right] \end{aligned} \quad (43)$$

Hierin beschreiben V das Probenvolumen, N_+ und N_- die Zahl der Kationen und der Anionen. $\Delta \vec{R}_i(t)$ und $\Delta \vec{R}_j(t)$ stehen für die zeitabhängigen Verschiebungsvektoren der Kationen i und der Anionen j . Die Gln. (42) und (43) zeigen in einem Vergleich, dass die Transportkoeffizienten σ_{++} und σ_{--} durch den ersten und den zweiten Term in der

eckigen Klammer von Gl. (43) gegeben sind. Demnach ist σ_{++} durch Korrelationen zwischen den Bewegungen verschiedener Kationen beeinflusst, während σ_{--} durch entsprechende Korrelationen verschiedener Anionen beeinflusst ist. Der Transportkoeffizient σ_{+-} wird durch Korrelationen zwischen den Bewegungen von Kationen und Anionen bestimmt. In einem idealen Elektrolyten sind die zuletzt genannten Korrelationen nicht vorhanden, sodass $\sigma_{+-} = 0$.

Auf der langen Zeitskala eines potentiostatischen Polarisationsexperiments oder bei niedrigen Frequenzen eines impedanzspektroskopischen Experiments werden die Anionen an der Elektrode blockiert, sodass der Anionenfluss $J_- = 0$ wird. In diesem Fall bilden sich Kationen- und Anionendiffusionszonen über das Volumen des Elektrolyten aus. Unter der Annahme von Elektroneutralität sind Ionenkonzentrationen und Aktivitäten in diesen Zonen stets identisch ($c_+ = c_- = c$ und $a_+ = a_- = a$). Nach Gl. (39) folgt somit:

$$RT \cdot \frac{d \ln a}{dx} = \frac{\sigma_{--} - \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \cdot F \cdot \frac{d\phi}{dx} \quad (44)$$

Folglich ist der Potentialabfall über das Elektrolytvolumen im stationären Fall gegeben durch:

$$\Delta\phi_{\text{Vol}}^{\text{ss}} = \frac{\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} - \sigma_{+-}} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \Delta \ln a = -E_{\text{Vol}}^{\text{ss}} \cdot d, \quad (45)$$

während der Potentialabfall über die Grenzflächen (gemäß *Nernst*) im quasi-Gleichgewicht gegeben ist durch unterschiedliche Li^+ -Ionenaktivitäten¹³³:

$$\Delta\phi_{\text{Nernst}} = \frac{RT}{F} \cdot \Delta \ln a \quad (46)$$

Die Gln. (45) und (46) implizieren für nicht-ideale Elektrolyte, d.h. mit $\sigma_{+-} \neq 0$, dass der Spannungsabfall über das Volumen einerseits und der über die Grenzflächen andererseits nicht identisch sind. Die Summe beider Terme jedoch bleibt während eines Polarisationsexperiments stets konstant:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{\text{Vol}}^{\text{ss}} + \Delta\phi_{\text{Nernst}}^{\text{ss}} = \left(1 + \frac{\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} - \sigma_{+-}} \right) \cdot \frac{RT}{F} \cdot \Delta \ln a = -E_{\text{Vol}}^0 \cdot d \quad (47)$$

Werden die Gln. (44)–(46) in Gl. (38) eingesetzt, resultiert der folgende Ausdruck für die kationische Stromdichte im stationären Zustand (ss):

$$j_{ss} = F \cdot J_+^{ss} = \left((\sigma_{++} - \sigma_{+-}) + (\sigma_{--} - \sigma_{+-}) \cdot \frac{\sigma_{++} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \right) \cdot E_{Vol}^{ss} =$$

$$\left((\sigma_{++} - \sigma_{+-}) + (\sigma_{--} - \sigma_{+-}) \cdot \frac{\sigma_{++} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{2\sigma_{--}} \right) \cdot E_{Vol}^0 \quad (48)$$

Im Falle eines idealen Elektrolyten, d.h. mit $\sigma_{+-} = 0$, wird der bekannte Ausdruck $j_{ss} = \sigma_{++} \cdot E_{Vol}^0$ erhalten.¹³³

Die Li^+ -Transferzahl kann nun folgendermaßen definiert werden:

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}} = \frac{j_{ss}}{j_{\text{Migration}}} = \frac{\left((\sigma_{++} - \sigma_{+-}) + (\sigma_{--} - \sigma_{+-}) \cdot \frac{\sigma_{++} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{2\sigma_{--}} \right)}{(\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-})} \quad (49)$$

$$= \frac{\sigma_{--} \cdot \sigma_{++} - \sigma_{+-}^2}{\sigma_{--} \cdot (\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2 \cdot \sigma_{+-})}$$

Für einen idealen Elektrolyten mit $\sigma_{+-} = 0$ resultiert aus Gl. (49):

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}} = \frac{\sigma_{++}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} = \frac{D_+}{D_+ + D_-} = t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} \quad (50)$$

Dieser Ausdruck basiert auf der Grundlage gültiger *Nernst-Einstein*-Gleichungen $\sigma_{++} = D_+ \cdot (cF^2) / (RT)$ und $\sigma_{--} = D_- \cdot (cF^2) / (RT)$. Demnach sollten, wie eingangs erwähnt, Transferzahl und Transportzahl nicht identisch sein.

Es lassen sich somit aus einem impedanzspektroskopischen Experiment die initiale Migrationsstromdichte und die Stromdichte des stationären Zustands anhand folgender Formeln ableiten: $j_{\text{Migration}} = \Delta\varphi / (A \cdot R_{\text{Vol}})$ und $j_{ss} = \Delta\varphi / (A \cdot (R_{\text{Vol}} + R_{\text{Diff}}))$, mit A als Elektrodenfläche. Hieraus resultiert auch die bereits erwähnte Gl. (34) zur Berechnung von Transferzahlen aus Impedanzdaten.

Es bleibt festzuhalten, dass unser Ansatz auf Basis der *Onsager*-Beziehungen vergleichbar zu dem *Maxwell-Stefan*-Ansatz der Diffusion von *Newman* und Mitarbeitern ist.^{80,83} Jedoch basiert deren *Maxwell-Stefan*-Ansatz auf der inversen *Onsager*-Matrix. Diese jedoch impliziert, dass die Transportkoeffizienten nicht direkt durch Gleichgewichts-Verschiebungsvektoren der mobilen Ionen ausgedrückt werden könnten.

Konsequenterweise wird in dieser Arbeit die Verknüpfung der *Onsager*-Beziehungen mit der linearen Antworttheorie nach *Kubo*^{88,89} vorgeschlagen, wodurch sich die Möglichkeit ergibt, ionische Verschiebungsvektoren in Gleichgewichts-Transportmodellen und/oder in Gleichgewichts-Computersimulationen (MD, MC) zu berechnen. Hieraus lassen sich direkt theoretische Transport- und Transferzahlen berechnen, welche mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden können. Folglich sollte eine Kombination aus theoretischer und experimenteller Betrachtung (z.B. bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen) zu einem besseren Verständnis des Einflusses der Ionen-Ionen-Wechselwirkungen auf Li^+ -Transferzahlen führen.

Wie bereits zuvor angemerkt wurde, resultiert die Differenz zwischen der Transportzahl $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ und der Transferzahl $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$ aus dem nicht-idealen Verhalten der Elektrolyte. Dies kann mit den interionischen Wechselwirkungen (Kation-Kation; Anion-Anion und Kation-Anion) begründet werden, die zu einer Korrelation der ionischen Bewegung führt. Eine Analyse des nicht-idealen Verhaltens in quantitativer Weise kann mit den folgenden Parametern α und β erfolgen:

$$\alpha \equiv \frac{\sigma_{++}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \quad \text{und} \quad (1 - \alpha) = \frac{\sigma_{--}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \quad (51)$$

$$\beta = \frac{2 \cdot \sigma_{+-}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \quad (52)$$

Im Falle eines idealen Elektrolyten ist der Parameter α identisch mit der Transportzahl $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ (Gl. (50)). Andererseits ist diese Aussage für einen nicht-idealen Elektrolyten nicht zutreffend, aufgrund der korrelierten Bewegungen von Kationen und Anionen. Falls Kation-Kation-Korrelationen und Anion-Anion-Korrelationen ähnlich sind, sollte der Parameter α in etwa der Transportzahl $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ entsprechen, da beide Ionensorten durch die lang-reichweitigen *Coulomb*-Wechselwirkungen reguliert sind. Der Parameter β wird durch die korrelierte Bewegung von Kationen und Anionen bestimmt. Gemäß Gl. (43) führen Bewegungen von Kationen und Anionen bevorzugt in dieselbe Richtung. Dies kann ebenfalls auf die attraktiven *Coulomb*-Wechselwirkungen zurückgeführt werden, sodass positive Werten von σ_{+-} beziehungsweise β resultieren.

Die Verknüpfung der Gln. (42), (45) und (49) führt zu folgendem Ausdruck für die Li^+ -Transferzahl:

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}} = \frac{\beta^2 - 4 \cdot \alpha + 4 \cdot \alpha^2}{4 \cdot (1 - \alpha) \cdot (\beta - 1)} \quad (53)$$

Um diesen Ausdruck für die beiden Elektrolyte G4 / Li-TFSI und LP30 zu analysieren, treffen wir die Annahme, dass $\alpha = t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$. Folglich wird in Abb. 19 $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$ gegen β für $\alpha = 0.52$ (G4 / Li-TFSI) und für $\alpha = 0.40$ (LP30) aufgetragen. Prinzipiell können die β -Werte zwischen 0 und 1 variieren. Gemäß der Gln. (42) und (52) würden β -Werte größer 1 zu negativen Werten in $\sigma_{\text{Migration}}$ führen, was aus physikalischer Sicht unmöglich erscheint. Für β -Werte gleich 0, ist die Transferzahl $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$ identisch mit α . Mit einem zunehmenden β -Wert wird die Transferzahl $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$ größer als α , erreicht einen Maximalwert β_{max} und nimmt im weiteren Verlauf stark ab. Das Maximum wird erzielt bei $\beta_{\text{max}} = 2 \cdot \alpha$ für $\alpha < 0.5$ und bei $\beta_{\text{max}} = 2 \cdot (1 - \alpha)$ für $\alpha > 0.5$. Werden die Gln. (42), (51) und (52) verglichen, so fällt deutlich auf, dass in dem Bereich oberhalb von β_{max} der kationische Migrationsstrom proportional zu $\sigma_{++} - \sigma_{+-}$ ist und zudem negativ wird. Die β -Werte unterhalb von $\sqrt{4\alpha(1-\alpha)}$ sind dadurch gekennzeichnet, dass ein positiver Diffusionsstrom durch einen negativen Migrationsstrom überkompensiert wird. Dies führt zu positiven Transferzahlen. Nur für $\beta > \sqrt{4\alpha(1-\alpha)}$ ist die Summe beider Ströme negativ und folglich kann auch die Transferzahl einen negativen Wert annehmen. Die niedrigen, jedoch positiven $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$ -Werte, welche experimentell bestimmt wurden, legen den Schluss nahe, dass im Fall von G4 / Li-TFSI und LP30, der β -Wert zwischen β_{max} und $\sqrt{4\alpha(1-\alpha)}$ liegt. Dies impliziert eine stark korrelierte Bewegung von Kationen und Anionen.

Es stellt sich die Frage, ob der Parameter β experimentell bestimmt werden kann. Durch separate Messungen der Kationen- und Anionenflüsse, J_+ und J_- , könnte β zum Beispiel mit Hilfe der elektrophoretischen NMR-Methode bestimmt werden.^{134,135} Folglich heben wir hervor, dass die Anwendung ebendieser Methode für ein vertieftes Verständnis der Transporteigenschaften von LIB-Elektrolyten wichtig ist.

Ein anderer wichtiger Punkt bei der Diskussion von Li^+ -Transferzahlen ist die beobachtete Differenz zwischen den $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$ -Werten, welche aus der VLF-IS-Methode resultieren, und den $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$ -Werten eines potentiostatischen Polarisations-(PP)-experiments.

Es zeigt sich in Literaturbeispielen, dass $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$ -Werte häufig signifikant höher als unsere $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$ -Werte nach der VLF-IS-Methode sind, vergleiche Tab. 4. Beispielsweise werden im Fall ähnlicher Carbonat-basierter Elektrolyte $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$ -Werte größer als 0.34 erzielt [6], während im Fall einer binären Mischung aus BMP-TFSI / Li-TFSI (0.2 mol kg^{-1}) $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$ -Werte zwischen 0.22 und 0.25 genannt werden.^{122,136} Differenzen zwischen der VLF-IS- und der PP-Methode bedürfen einer Diskussion, gerade weil beide Methoden prinzipiell dieselbe Größe, $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$, bestimmen. Dies geschieht im ersten Fall durch eine Frequenzdomänenmessung (VLF-IS) und im zweiten Fall durch eine Zeitdomänenmessung (PP).

Der Wert des ‚Initialstroms‘ I_0 eines PP-Experiments ist abhängig von Δt , dem Zeitintervall eines Potentiostaten bis hin zur Erfassung eines ersten Datenpunkts, nachdem die dc -Spannung V_{dc} angelegt wurde. Die zeitliche Auflösung eines Potentiostaten liegt typischerweise bei circa 1 ms. Prinzipiell können jedoch auch längere Zeitintervalle Δt im Messprotokoll gewählt werden. Durch unsere VLF-Impedanzspektren kann der Initialstrom eines PP-Experiment abgeschätzt werden, indem die dc -Spannung durch den Modulus der gemessenen Impedanz bei der Frequenz $1/\Delta t$ geteilt wird:

$$I_0 \approx \frac{V_{\text{dc}}}{|\hat{Z}(1/\Delta t)|} \quad (54)$$

Folglich ist der stationäre Strom eines PP-Experiments durch die Impedanz bei niedrigen Frequenzen bestimmt:

$$I_{\text{ss}} \approx \frac{V_{\text{dc}}}{|\hat{Z}(\nu \rightarrow 0)|} \quad (55)$$

In analoger Weise kann die Li^+ -Transferzahl eines PP-Experiment, $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$, mittels eines VLF-IS-Experiments bestimmt werden:

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}} = \frac{I_{\text{ss}} \cdot (V_{\text{dc}} - I_0 \cdot R_{\text{GF}})}{I_0 \cdot (V_{\text{dc}} - I_{\text{ss}} \cdot R_{\text{GF}})} \approx \frac{|\hat{Z}(1/\Delta t)| - R_{\text{GF}}}{|\hat{Z}(\nu \rightarrow 0)| - R_{\text{GF}}} \quad (56)$$

Die sehr niederfrequente Impedanz $|\hat{Z}(\nu \rightarrow 0)|$ ist durch die Summe der Zellwiderstände, $R_{\text{Vol}} + R_{\text{GF}} + R_{\text{Diff}}$, definiert. Die PP-Transferzahl $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$ ist jedoch nur dann identisch mit $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$, wenn die Bedingung $|\hat{Z}(1/\Delta t)| = R_{\text{Vol}} + R_{\text{GF}}$ erfüllt ist.

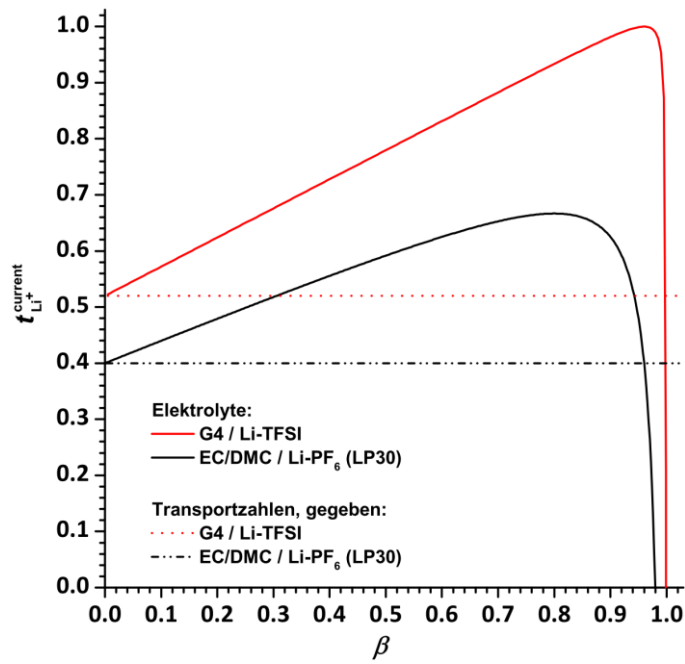


Abb. 19 Elektrochemische Transferzahl $t_{Li^+}^{Strom}$ aufgetragen gegen den Korrelationsparameter β .

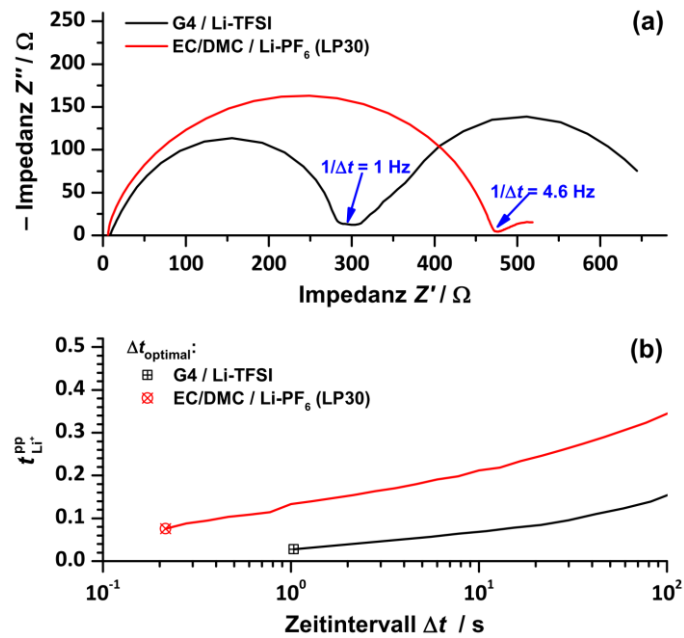


Abb. 20 (a) Vergleichender Nyquist-Plot der zwei Elektrolyte G4 / Li-TFSI und LP30 zeigen unterschiedliche Frequenzen bei denen die Bedingung $|\hat{Z}(1/\Delta t_{\text{optimal}})| = R_{\text{Vol}} + R_{\text{GF}}$ erfüllt ist; und (b) Apparente Transferzahlen $t_{Li^+}^{PP}$ erzielt durch PP-Messungen bei unterschiedlichen Zeitintervallen Δt .

In Abb. 20 a) zeigen wir in *Nyquist*-Plots die Impedanzspektren der beiden Elektrolyte G4 / Li-TFSI und LP30 im Vergleich. Anhand dieser Auftragung kann das optimale Zeitintervall $\Delta t_{\text{optimal}}$ festgelegt werden, für das die Bedingung $|\hat{Z}(1 / \Delta t_{\text{optimal}})| = R_{\text{Vol}} + R_{\text{GF}}$ erfüllt ist. In diesen Fällen werden folgende Werte ermittelt: (i) $\Delta t_{\text{optimal}} = 1$ s für G4 / Li-TFSI und (ii) $\Delta t_{\text{optimal}} = 0.22$ s für LP30. In Abb. 20 b) zeigen wir in einer Auftragung die Abhängigkeit von $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$ gegen Δt . Es zeigt sich, dass wenn Δt länger als $\Delta t_{\text{optimal}}$ gewählt wird, ein größerer Wert für $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$ resultiert. Somit ist es für die Ausführungen eines PP-Experiments essentiell, dass für jeden Elektrolyten das Zeitintervall $\Delta t_{\text{optimal}}$ individuell gewählt wird. Nur in diesem Fall ergeben sich aus der PP-Methode die korrekten Transferzahlen $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$.

Zusammenfassend hebt die vorliegende Publikation den messbaren Unterschied zwischen den Li^+ -Transferzahlen und den Li^+ -Transportzahlen hervor und leistet damit einen grundlegenden Beitrag zum Verständnis der Transportprozesse in konzentrierten Elektrolyten. Experimentell zeigt sich, dass die Differenz zwischen der VLF-IS-Methode und der PFG-NMR-Messung für die beiden organischen Elektrolyte G4 / Li-TFSI und LP30 wesentlich größer ausfällt als für die binäre Mischung BMP-TFSI / Li-TFSI. Als Erklärungsansatz dient eine Verknüpfung der *Onsager*-Beziehungen und der linearen Antworttheorie nach *Kubo*^{88,89}. Hieraus leiten wir theoretische Ausdrücke für die Li^+ -Transferzahl $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$ ab, welche eine korrelierte Kationen-Anionen-Bewegung berücksichtigt. Wir zeigen, dass die Li^+ -Transferzahl $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$ sehr viel kleiner als die Li^+ -Transportzahl $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ sein kann, wenn starke Richtungskorrelationen für die Ionenbewegungen existieren. Interessanterweise weichen auch die mittels der potentiostatischen Polarisations-(PP)-Methode bestimmten $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$ -Werte von unseren VLF-IS-Werten ab, obwohl beide Methoden prinzipiell dieselbe Transferzahl bestimmen. Wir zeigen auf, dass bei Anwendung der PP-Methode unbedingt ein optimales Zeitintervall zur korrekten Aufzeichnung des Initialstroms eingehalten werden muss. Nur wenn die Bedingung $|\hat{Z}(1 / \Delta t_{\text{optimal}})| = R_{\text{Vol}} + R_{\text{GF}}$ erfüllt ist, können mit der PP-Methode die korrekten Li^+ -Transferzahlen bestimmt werden. Dieses optimale Zeitintervall $\Delta t_{\text{optimal}}$ ist für jede symmetrische Messzelle und für jeden Elektrolyten individuell impedanzspektroskopisch zu bestimmen.

Erklärung des Eigenanteils

Herr Prof. Dr. Bernhard Roling und ich haben diese Arbeit gemeinsam initialisiert. Die Analyse des Potentialabfalls durch Herrn Marco Balabajew halfen uns dabei, die Diskussion der Arbeit zu überprüfen. Die Konzeption der Experimente wurde von mir erarbeitet und mit Herrn Roling abgestimmt. Eine geeignete Messzelle wurde von mir entworfen und in Kooperation mit den Herren Friedbert Bepperling, Daniel Bieker sowie Frau Katja Bender aus der feinmechanischen Werkstatt des FB Chemie der Philipps-Universität Marburg technisch umgesetzt. In Zusammenarbeit mit *rhd instruments* wurde die Messzelle fotografiert. Die digitale Nachbearbeitung übernahmen Herr Benedikt Huber und ich zu gleichen Teilen. Die Etablierung der gezeigten experimentellen Methoden zu diesem Projekt führte ich selbstständig durch. Im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn Alexander Gese¹³⁷ und der wissenschaftlichen Hausarbeit von Herrn Sebastian Renker¹³⁸, welche unter meiner experimentellen und fachlichen Anleitung entstanden sind, wurden Vorarbeiten zur Ionenleitfähigkeit von binären Mischungen sowie Glyme-basierten Elektrolyten geleistet. Von mir wurde die komplette Auswertung und Zusammenstellung der Messergebnisse übernommen. Die dargestellten Ergebnisse wurden intensiv mit den Herren Roling und Balabajew diskutiert. Die Erstellung des wissenschaftlichen Manuskripts wurde von mir übernommen. Korrekturarbeiten wurden von mir, Herrn Roling und Herrn Balabajew durchgeführt. Ich übernahm die Korrespondenz mit den Gutachtern und dem Editor der Fachzeitschrift *Journal of the Electrochemical Society* eigenständig.

5.3 Zugang zu hochreinen und hochvolatilen Hydrogenchalkogenid-Ionischen Flüssigkeiten

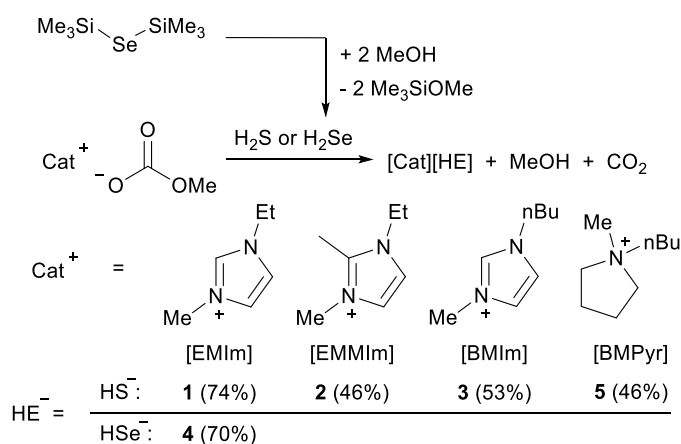
L.H. Finger, F. Wohde, E.I. Grigoryev, A.-K. Hansmann, R. Berger, B. Roling
und J. Sundermeyer

Access to Pure and Highly Volatile Hydrochalcogenide Ionic Liquids

Chemical Communications, **2015**, *51*, 16169–16172.

Einleitung, Diskussion und Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Publikation¹⁰⁰ wurden hydrosulfidische und hydroselenidische organische Salze durch eine neue wasser- und halogenidfreie Syntheseroute dargestellt, siehe Schema 1. Die detaillierten Reaktionsbeschreibungen von Methylcarbonat-Vorläufern mit Hydrogenchalkogeniden können dem Manuskript und den ergänzenden Informationen entnommen werden. Die Verbindungsklasse der Hydrogenchalkogenid-ionischen Flüssigkeiten wird als potentiell Redox-Shuttle in Lithium-Schwefelbatterien^{139,140} sowie für die Herstellung chalkogenidischer Halbleitermaterialien^{141,142} angesehen. Bei diesen elektrochemischen Anwendungen müssen Verunreinigungen auf ein Minimum reduziert werden, sodass neben der diesbezüglich günstigeren Syntheseroute auch das Sublimations- und Verdampfungsgeschehen als Möglichkeit einer weiteren Aufreinigung näher untersucht wurden.



Schema 1: Synthese von Imidazolium- und Pyrrolidinium-hydrogenchalkogeniden. In Klammern sind die Ausbeuten nach Rekristallisation angegeben.

Die bisher unberücksichtigte hohe Volatilität der Ionischen Flüssigkeiten [EMIm][HS] **1** und [BMIm][HS] **3** ermöglichte eine Aufreinigung mittels Sublimation unterhalb von 100 °C bei einem Druck von 10^{-2} mbar, sodass eine zuverlässige strukturelle Charakterisierung von Einkristallen der Verbindung **1** mittels *Röntgen*-Beugungsexperimenten erfolgen konnte. Die Strukturaufklärung von [EMIm][HS] **1** verdeutlicht das Vorhandensein einer Wasserstoffbrücke zwischen dem relativ aciden C2-Proton des Imidazolium-Rings und dem Hydrosulfid-Anion. Schwächere Bindungen werden zu den Protonen an C4 und C6 beobachtet, siehe Abb. 21.

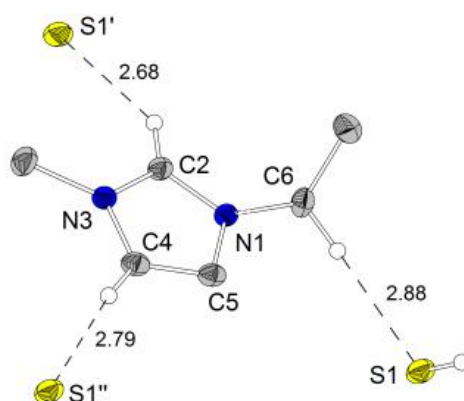


Abb. 21: Molekülstruktur von [EMIm][HS] (**1**) und H-Bindungsabstände in Å werden gezeigt. Protonen, die nicht an den H-Brücken beteiligt sind, sind nicht dargestellt.

Literaturbekannte Studien konnten zeigen^{143–145}, dass bei der Destillation von Ionischen Flüssigkeiten die Gasphase hauptsächlich von Kontaktpaaren dominiert wird. Ihre Fähigkeit in die Gasphase zu gelangen, wird bei protischen ILs hauptsächlich durch das Säure-Base-Gleichgewicht bestimmt. Dies wird jedoch im Hinblick auf das relativ schwach acide Imidazolium kontrovers diskutiert, da insbesondere stärker basische Acetate die Volatilität zu begünstigen scheinen.¹⁴⁶ Inwiefern die Wasserstoffbrückenbindungen, beispielsweise zum apikalen C2-Atom, für die Volatilität einer IL entscheidend sind, konnte mithilfe der basischen Hydrogenchalkogenid-ILs in dieser Arbeit aufgeklärt werden. Denn in Sublimationsexperimenten zeigte sich, dass sich sowohl die homologe Selen-Verbindung [EMIm][HSe] **4** als auch die an C2-Position methylierte Verbindung [EMMIm][HS] **2** im Feinvakuum sublimieren lassen.

Diese Ergebnisse veranlassten uns zusätzlich iso-thermogravimetrische Analysen (TGA) durchzuführen. Bei dieser gravimetrischen Analyse wird die Masseverlustrate während eines isothermen Temperatursegments zum Dampfdruck P_T proportional gesetzt, sodass nach *Clausius-Clapeyron* folgender Zusammenhang (57) zur Verdampfungsenthalpie ΔH_{vap} besteht.

$$\log\left(\frac{1}{A} \cdot \left|\frac{dn}{dt}\right|_T\right) = \log\left(\frac{1}{A} \cdot \left|\frac{dm}{dt}\right|_T \cdot \frac{1}{M}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \cdot \frac{1000}{T} + C' \propto \log(P_T) \quad (57)$$

In Abb. 22 ist die Temperaturabhängigkeit der molaren Masseverlustrate pro Flächeneinheit der Verbindungen **1**, **2** und **5** im Vergleich zu [BMIm][TFSI] gezeigt.

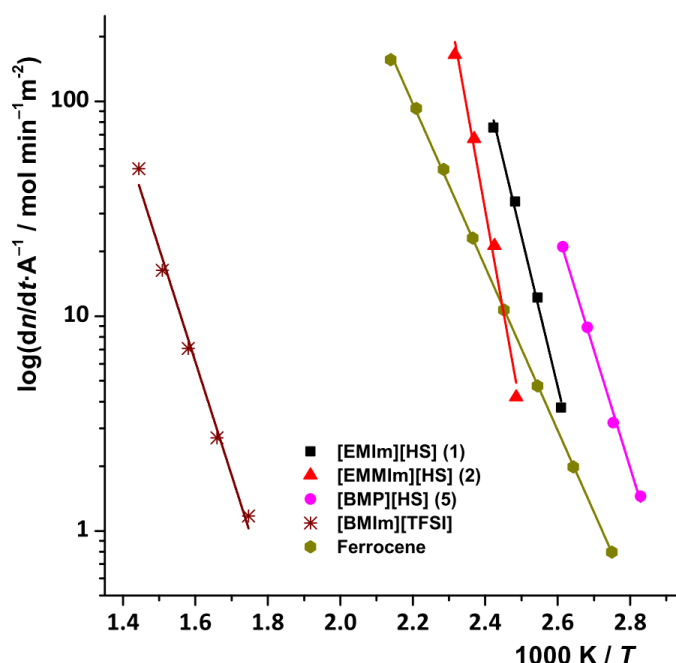


Abb. 22: *Clausius-Clapeyron*-Plot der molaren Masseverlustrate pro Fläche der Verbindungen **1**, **2** und **5** im Vergleich zu [BMIm][TFSI].

Die aus dem *Clausius-Clapeyron*-Plot gemäß Gl. (57) bestimmten Verdampfungsenthalpien wurden mit literaturbekannten Verbindungen [BMIm][TFSI] sowie Ferrocen (FcH) und deren ΔH_{vap} -Werten verglichen, siehe Tab. 5. Es sei angemerkt, dass das thermogravimetrischen Messsystems gemäß *NIST*-Empfehlung mit FcH¹⁴⁷ validiert wurde. Unsere Auswertung unterliegt der Annahme, dass die Temperaturabhängigkeit

von ΔH_{vap} vernachlässigbar ist. Die Angabe erfolgt einerseits bei der durchschnittlichen Messtemperatur T_{av} und wird andererseits unter Berücksichtigung der Wärmekapazität C_m auf $T = 298 \text{ K}$ extrapoliert, was einer besseren Vergleichbarkeit gemäß Gl. (58) dient.

$$\Delta H_{\text{vap}}(298 \text{ K}) = \Delta H_{\text{vap}}(T_{\text{av}}) + \Delta C_m(298 \text{ K} - T_{\text{av}}) \quad (58)$$

Tab. 5: Auflistung der Schmelztemperaturen T_m , durchschnittliche Messtemperaturen T_{av} , Verdampfungsenthalpien ΔH_{vap} und mittels DFT berechnete Sublimationsenthalpien $\Delta H_{\text{Sub}}^{\text{theor}}$.

Verbindung	T_m /K	T_{av} /K	$\Delta H_{\text{vap}}^{\text{av}}$ /kJ mol ⁻¹	$\Delta H_{\text{vap}}^{298 \text{ K}}$ /kJ mol ⁻¹	$\Delta H_{\text{Sub}}^{\text{theor}}$ /kJ mol ⁻¹
1 [EMIm][HS]	366	398	134	144	154
2 [EMMIm][HS]	401	417	180	192	-
3 [BMIm][HS]	328	388	148	157	164
4 [EMIm][HSe]	375	397	134	144	-
5^a [BMP][HS]	427	368	105	112	-
[BMIm][TFSI]		632	101	135	-
FcH		423	72 ^b	84	-

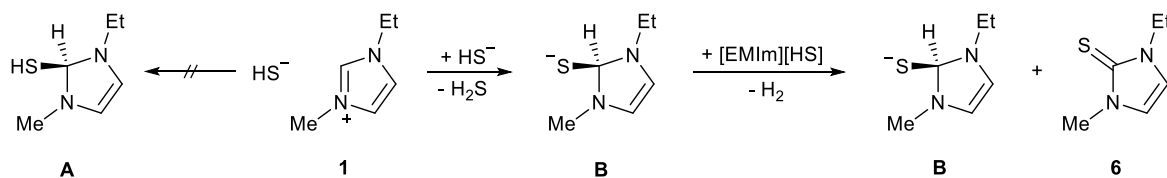
a: Zersetzt sich komplett während des Schmelzens und Sublimierens.

b: Sublimiert vollständig, da $T_m > T_{\text{av}}$.

Im Vergleich zu [BMIm][TFSI] sind die experimentell bestimmten Verdampfungsenthalpien ΔH_{vap} der hier synthetisierten Hydrogenchalkogenide **1–4** alle höher. Obwohl [BMP][HS] (**5**) die geringste Verdampfungsenthalpie in unserer Messreihe suggeriert, muss dieses Ergebnis auf eine vorgelagerte Zersetzung zurückgeführt werden. Es sollte jedoch angemerkt werden, dass der messbare Masseverlust bei [BMIm][TFSI] erst bei deutlich höheren Messtemperaturen (+200 K) auftritt. Diese Ergebnisse stützen den bereits in der Praxis erbrachten Nachweis, dass die Sublimationsfähigkeit der Verbindungen **1–4** zu Aufreinigungszwecken genutzt werden kann. In quantitativen Verdampfungsexperimenten unter Inertgasbedingungen bei 100 °C und einem Druck von 1 bar konnte für die Verbindungen **1** und **5** gezeigt werden, dass sich im Kondensat beziehungsweise Sublimat vermehrt Zersetzungsprodukte befinden, wohingegen das Substanzreservoir von der Thermolyse fast nicht betroffen ist. Dies bestätigt unsere Beobachtung, dass die Zersetzungsprodukte eine höhere Volatilität aufweisen. In der praktischen Bestimmung von ΔH_{vap} kann diesbezüglich ein möglicher Fehler nicht ausgeschlossen werden. Um verlässlichere ΔH_{vap} -Werte zu generieren, müssten die

Experimente folgich bei niedrigeren Temperaturen und im Vakuum, beispielsweise nach der Methode von *Langmuir* oder *Knudsen*, erfolgen.

Im Vergleich mit den praktisch erzielten ΔH_{vap} -Werten wurden darüber hinaus Kohäsionsenergien zu den Imidazolium-ILs **1** und **3** mittels DFT-Rechnungen bestimmt. Nach Tab. 5 liegen die theoretischen Werte den Erwartungen entsprechend circa 10 kJ/mol systematisch höher. Die theoretischen Rechnungen lieferten ebenfalls mögliche Zersetzungsprodukte in der Gasphase, welche mittels EI-MS-Untersuchungen eindeutig identifiziert werden konnten. Es wurde eine Zersetzung in die jeweiligen Alkylimidazole und 1-Methyl-3-alkylimidazolchalkogenone nachgewiesen, siehe Schema 2.



Schema 2: Zersetzungspfad zu 1-Ethyl-3-methylimidazol-2-thion (**6**), ausgehend von der hydrosulfidischen IL [EMIm][HS] (**1**).

Zusammengefasst verhinderte die aufgezeigte Zersetzungsreaktion die verlässliche Bestimmung von Verdampfungsenthalpien der unzersetzten IL durch eine isothermale TGA-Analyse bei Atmosphärendruck und höheren Temperaturen (> 100 °C; 1 bar).

Erklärung des Eigenanteils

Die Herren Prof. Dr. Jörg Sundermeyer und Lars Finger haben die Arbeit initialisiert und betreut. Im folgenden Abschnitt werde ich mich lediglich auf den Umfang der Kooperation mit seinem Doktoranden Herrn Finger beziehen.

In eigenständigen Vorarbeiten erfolgte meinerseits die Validierung und Etablierung der thermogravimetrischen Methode zur Bestimmung von Masseverlusten und Verdampfungsenthalpien. Die Konzeption der thermischen Experimente wurde in Abstimmung mit Herrn Finger erarbeitet, die experimentelle Ausführung erfolgte zu gleichen Anteilen. Ich übernahm die komplette Auswertung der TGA-Messergebnisse anhand von Plots und deren Analyse gemäß der *Clausius-Clapeyron*-Gleichung. Die graphische Zusammenstellung diesbezüglicher Messresultate gehen auf mich zurück, später passte Herr Finger die Plots an das Manuskript an. Die Interpretation der berechneten Verdampfungs-, Sublimations- oder Zersetzungsenthalpien wurde intensiv mit Herrn Finger diskutiert. Die Formulierung des Abschnitts *‘Isothermal TGA measurements for ΔH_{vap} determination’* in den elektronischen Ergänzungen übernahm ich. Die Einbindung der wissenschaftlichen Ergebnisse im Manuskript wurde von Herrn Finger ausgeführt, wobei Korrekturvorschläge beiderseits die Ausgestaltung der Arbeit voranbrachten. Bei der Gestaltung des Cover-Issues war ich als Ideengeber beteiligt. Die grafische Umsetzung erfolgte von Herrn Finger und Herrn Evgeny Grigoryev.

6 Thematische Ergänzungen

6.1 Charakterisierung und Untersuchung einer ternären Mischung im Hinblick auf Li^+ -Transferzahlen

Im folgenden Kapitel werden weitere Messresultate zu einer ternären Mischung im Hinblick auf Li^+ -Transferzahlen ergänzt und der fachliche Zusammenhänge zwischen den Artikeln zum ersten und zweiten Teil dieser Arbeit^{98,99} verdeutlicht. In diesem Abschnitt werden somit die Messdaten der bereits in Abschnitt 5.2 eingeführten organischen Elektrolyte (i) LP30, (ii) G4 / Li-TFSI sowie der ionischen Flüssigkeit (iii) BMP-TFSI / Li-TFSI mit einer ternären Mischung (iv) BMP-TFSI / Li-TFSI / ZP (#3f) verglichen und der Einfluss des zwitterionischen Additivs untersucht. Zunächst werden die Ionenleitfähigkeit σ und die Viskosität η der Elektrolyte (i)–(iv) gegenübergestellt. Es folgt eine Analyse der Äquivalentleitfähigkeit Λ und der reziproken Viskosität η^{-1} analog zu der von uns etablierten, modifizierten *Walden*-Plotanalyse⁹⁸. Abschließend werden die Erkenntnisse aus der cyclovoltammetrischen Untersuchung qualitativ mit den Ergebnissen einer Li^+ -Transferzahlbestimmung mittels der VLF-IS-Methode verknüpft.

6.1.1 Ergänzende *Arrhenius*-Plots der Ionenleitfähigkeit und der Viskosität

Die Messungen der Ionenleitfähigkeit σ sowie der Viskosität η wurden jeweils bei 30 °C als Initialtemperatur gestartet, gefolgt von einer Aufheizphase bis 100 °C und einer Abkühlphase auf 30 °C, oder niedriger. Die Aufheiz- und Abkühlrate lag zwischen ± 5 und ± 10 K/min und die Messungen erfolgten in Messintervallen von $\Delta T = \pm 10$ K. Hierbei lag die maximale Temperaturvarianz ΔT_{var} bei ± 0.1 K. Je nach Messaufbau wurde das Temperaturgleichgewicht nach 2–5 Minuten erreicht. Bei größeren Temperatursprüngen wurde sicherheitshalber eine Wartezeit von 15–30 min zum vollständigen Equilibrieren eingeplant. In Abb. 23 und Abb. 24 sind die *Arrhenius*-Plots der Ionenleitfähigkeit σ und der Viskosität η der Elektrolyte (i)–(iv) dargestellt. Der organische Referenzelektrolyt LP30 zeigt die höchste Ionenleitfähigkeit mit einem Wert von 11.6 mS/cm bei 30 °C, siehe Abb. 23. Die anderen untersuchten Mischungen liegen 1 bis 1.5 Größenordnungen

unterhalb dieser Referenzleitfähigkeit. Die Viskosität η ist durch die inverse Proportionalität $\eta \propto \sigma^{-1}$ gekennzeichnet, vergleiche Abb. 23 und Abb. 24.

Die η -Werte der unterschiedlichen Elektrolyte streuen über mehr als drei Dekaden. Bei moderaten Temperaturen werden die folgenden Werte, η (LP30) = 6.2 mPa s, bei 30 °C gemessen und folgende Werte, η (G4 / Li-TFSI) = 32.8 mPa s, η (binäre Mischung) = 159.8 mPa s und η (ternäre Mischung) = 121.2 mPa s, bei 60 °C gemessen. Der temperaturabhängige Verlauf der Ionenleitfähigkeit σ sowie der Viskosität η im *Arrhenius*-Plot kann durch die VFT-Beziehung beschrieben werden.

6.1.2 Ergänzende *Walden*-Plotanalyse

Anhand des *Walden*-Plots in Abb. 25 erfolgt der Vergleich der molaren Äquivalentleitfähigkeit Λ und der reziproken Viskosität η^{-1} . Unserer modifizierten *Walden*-Plotanalyse werden die bereits in Abschnitt 2.2 vorgestellte allgemeine Gl. (20) beziehungsweise die an die IL-Mischungen angepasste Gl. (28) des Abschnitts 5.1 zugrunde gelegt. Die Lage der Messpunkte der verschiedenen Elektrolyte weist auf unterschiedliche Entkopplungsphänomene zwischen dem Ionentransfer und dem Masse-transport hin: (i) Die Abweichungen von der idealtypischen Steigung 1 fallen für die unterschiedlichen Elektrolyte sehr unterschiedlich aus, siehe Abb. 25. Dies wird auch durch den Kopplungsindex α charakterisiert, siehe Tab. 6. (ii) Die absolute Lage der Datenpunkte im Vergleich zu den mit den *Haven*-Verhältnissen $H_R = 1, 1.5$ und 2.0 definierten Referenzlinien deutet auf ein unterschiedliches Korrelationsverhalten der Ionen hin. Die Berechnung der Aktivierungsenergien zur Leitfähigkeit $E_{A,\sigma}$ und zur Viskosität $E_{A,\eta}$ erfolgte gemäß den Ausführungen in Abschnitt 5.1. Der organische Elektrolyt LP30 beschreibt einen nahezu idealen Elektrolyten, der durch $\alpha = 1$ und $H_R = 1$ gekennzeichnet ist. Mit leichten Abweichungen hiervon fällt die Glyme-Mischung G4 / Li-TFSI auf. Die binäre Mischung BMP-TFSI / Li-TFSI ist durch eine deutliche Verletzung des *Stokes-Einstein*-Verhaltens gekennzeichnet. Die ternäre Mischung BMP-TFSI / Li-TFSI / ZP lässt sich nur bei höheren Temperaturen als klassischer (idealer) Elektrolyt verstehen. Es zeigt sich, dass die Zugabe des Zwitterions ZP zur binären Mischung zu einer deutlichen Reduzierung des α -Werts führt und eine bei tiefen Temperaturen deutliche Entkopplung beobachtet wird.

6.1.3 Ergänzende Cyclovoltammogramme

Die CVs im Potentialbereich -0.5 V bis $+6$ V vs. Li^+/Li werden in Abb. 26 gezeigt. Die Mischungen zeigen eine relativ hohe anodische Stabilität von bis zu $5\text{--}6$ V, was typisch für Elektrolyte mit PF_6^- oder TFSI $^-$ -Anionen ist.^{39,98} In der Auswahl untersuchter Elektrolyte zeigt die quasi-IL G4 / Li-TFSI die geringste Oxidationsstabilität.⁵¹ Im kathodischen Bereich um 0 V, beobachten wir starke Unterschiede zwischen den Mischungen. Sie können jedoch als einfaches Maß für die reversible Li^+ -Reduktionsneigung dienen. Die unterschiedlichen Stromdichtepeaks reichen von ungefähr $1\text{--}10$ mA cm^{-2} . Die organischen Elektrolyte LP30 und G4 / Li-TFSI zeigen eine reversible Reduktion und Reoxidation von Li^+ , wohingegen für die binäre Mischung und die ternäre Mischung um 0 V nur vergleichsweise schwache Peaks detektiert werden können. Die Überpotentiale zur Li^+ -Reduktion sind am höchsten für die ternäre Mischung und am geringsten für LP30.

Die Reoxidationsströme in Abb. 26 bleiben für die binäre Mischung sehr gering (grüne Kurve). Für die ternäre Mischung (siehe Tab. 6) mit einem hohen Anteil an zugesetzten Zwitterionen muss ein irreversibler Reduktionsprozess konstatiert werden (blaue Kurve), wobei eine reduktive Zersetzung der Mischung anstatt einer reversiblen Li^+ -Reduktion stattfindet. Abgesehen von den unterschiedlichen Messtemperaturen und den unterschiedlichen elektrochemischen Polarisierungseffekten kann den organischen Elektrolyten LP30 und G4 / Li-TFSI die beste Li^+ -Reduktionsfähigkeit (auf Pt-Arbeits Elektroden) bescheinigt werden. Für die IL-basierten Elektrolyte kann trotz erhöhter Messtemperaturen nur eine schlechte Li^+ -Reduktionsneigung festgestellt werden.

6.1.4 Li^+ -Transferzahlen in ternärer Mischung: BMP-TFSI / Li-TFSI / ZP

Von den in dieser Arbeit insgesamt vier untersuchten Elektrolyten sticht die ternäre Mischung bezüglich ihrer Li^+ -Ionen-Transfereigenschaften negativ hervor. Die Quantifizierung der Li^+ -Transferzahl nach der VFL-IS-Methode bei Elektrodenabständen zwischen $60\text{ }\mu\text{m}$ und $150\text{ }\mu\text{m}$ ergibt einen mittleren Wert von 0.5% , der signifikant von den bisher untersuchten Mischungen (Vergleiche Tab. 4 und Tab. 7) abweicht. Dieses Erkenntnis deckt sich jedoch erstaunlich gut mit den Ergebnissen der ersten Publikation⁹⁸, nach der die Li^+ -Ionenmobilität in den ternären Mischungen mit zunehmendem ZI-Anteil einerseits durch vergleichsweise geringere Eigendiffusionskoeff-

fizienten, andererseits durch ein mangelndes Li^+ -Reduktionsvermögen gekennzeichnet ist. Insofern kann mit Hilfe beider Publikationen und dieser Arbeit ein guter Einblick in die Beeinflussung der Ionendynamik verschiedener Li-Elektrolyte gegeben werden.

Tab. 6 Untersuchte Elektrolyte in dieser Arbeit: Aktivierungsenergien der Ionenleitfähigkeit σ und der Viskosität η ; Verletzungen des *Stokes-Einstein*-Verhaltens durch den Kopplungsindex $\alpha = E_{A,\eta}/E_{A,\sigma}$ quantifiziert.

Elektrolyte	$E_{A,\sigma}$ / kJ mol^{-1}	$E_{A,\eta}$ / kJ mol^{-1}	Kopplungs- index α
EC/DMC - Li-PF6 (LP30)	10.4	9.5	1.08
G4 / Li-TFSI (quasi-IL)	31.1	34.1	0.91
BMP-TFSI / Li-TFSI (binäre Mischung)	34.4	36.9	0.93
BMP-TFSI / Li-TFSI / ZP (ternäre Mischung)	24.5	34.2	0.71

Tab. 7 Fit-Parameter R_{Vol} , R_{GF} , R_{Diff} , τ , α ; Li^+ -Transferzahlen $t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$ und Li^+ -Transportzahlen $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$. Der relative Fehler der Transferzahlen liegt im Bereich von 10%.

Elektrolyte	T	d	Widerstände / Ω			τ	α	Transfer- zahlen	Transport- zahl
	/ $^{\circ}\text{C}$	/ mm	R_{Vol}	R_{GF}	R_{Diff}	/ s		$t_{\text{Li}^+}^{\text{Strom}}$	$t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$
BMP-TFSI / Li-TFSI / ZP (ternäre Mischung ^a #3f)	60	0.06	2.25	402	593	295	0.41	0.4%	<10% ^b
	60	0.07	2.64	451	472	416	0.41	0.5%	
	60	0.15	5.51	359	1101	1658	0.42	0.6%	

a: Die Zusammensetzung entspricht der Mischung #3f, welche im Abschnitt 5.1 in Tab. 1 aufgeführt ist.

b: t-Wert unter der Annahme berechnet, dass D_{BMP} identisch mit D_{TFSI} ist. Gemessen: $D_{\text{TFSI}} = 15.5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; $D_{\text{Li}} = 1.84 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

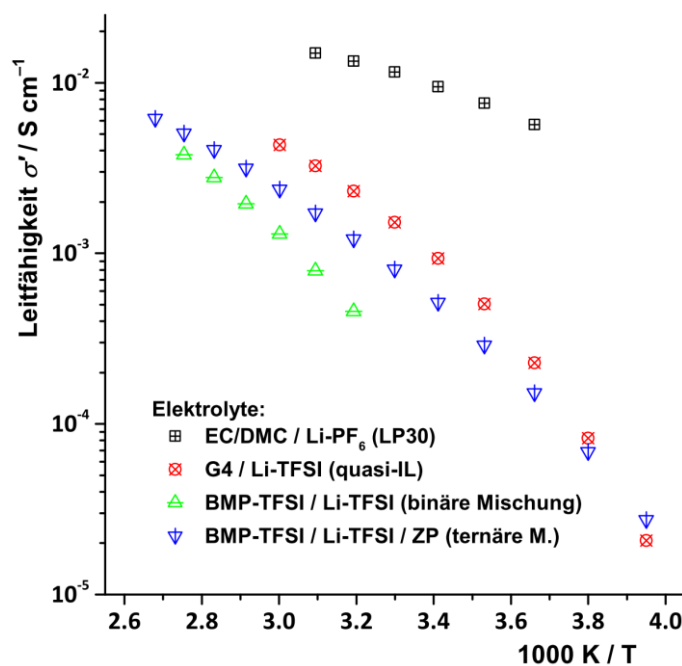


Abb. 23 Arrhenius-Plot der Ionenleitfähigkeit der vier Li⁺-Elektrolyte: (i) Standard-Batterielektrolyt LP30, (ii) äquimolare Mischung G4 / Li-TFSI, (iii) binäre Mischung BMP-TFSI / Li-TFSI, und (iv) ternäre Mischung BMP-TFSI / Li-TFSI / ZP.

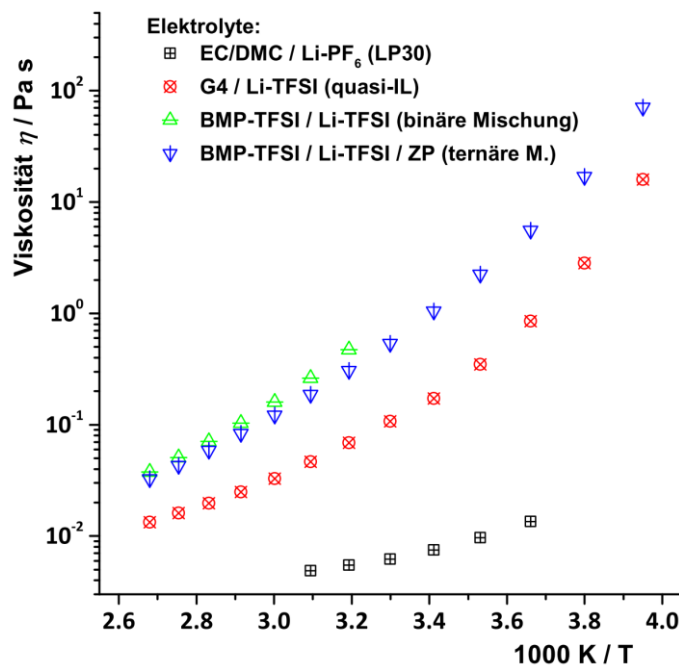


Abb. 24 Arrhenius-Plot der Viskosität der vier Li⁺-Elektrolyte: (i) Standard-Batterielektrolyt LP30, (ii) äquimolare Mischung G4 / Li-TFSI, (iii) binäre Mischung BMP-TFSI / Li-TFSI, und (iv) ternäre Mischung BMP-TFSI / Li-TFSI / ZP.

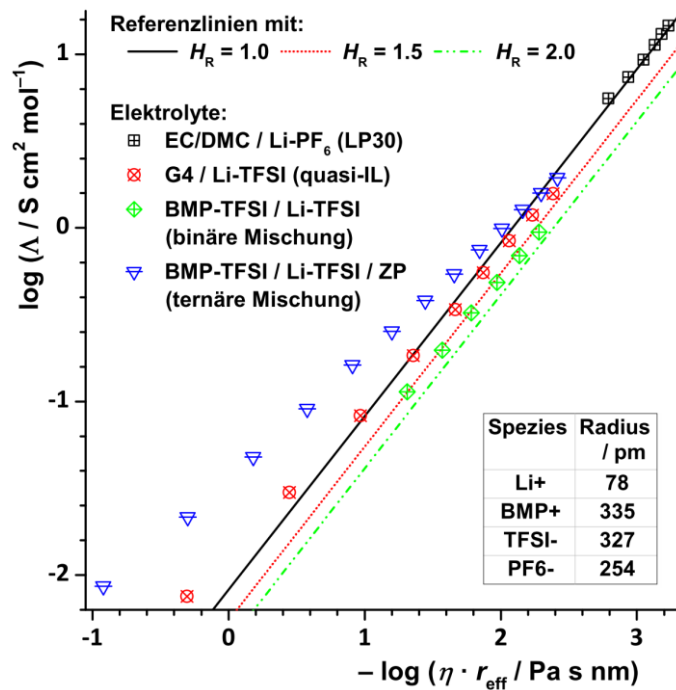


Abb. 25 Walden-Plot der vier Li⁺-Elektrolyte: (i) Standard-Batterieelektrolyt LP30, (ii) äquimolare Mischung G4 / Li-TFSI, (iii) binäre Mischung BMP-TFSI / Li-TFSI, und (iv) ternäre Mischung BMP-TFSI / Li-TFSI / ZP.

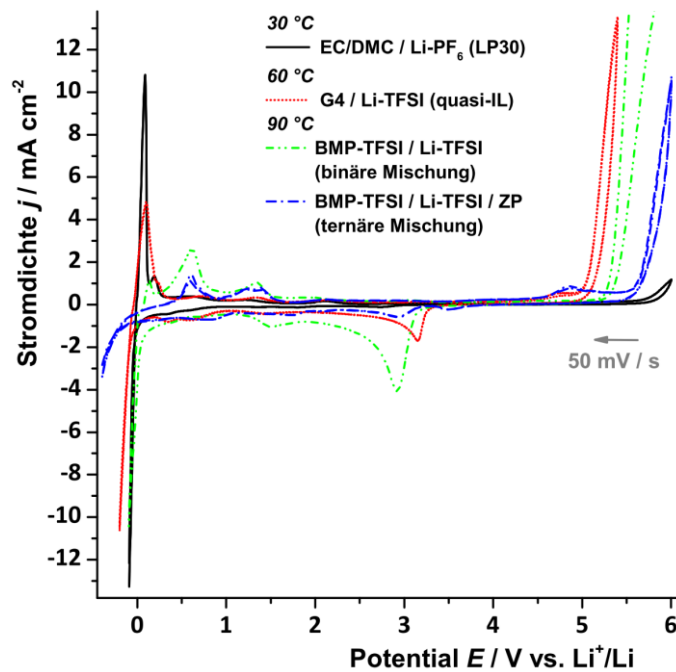


Abb. 26 Cyclovoltammogramme der vier Li⁺-Elektrolyte bei unterschiedlichen Temperaturen: (i) Standard-Batterieelektrolyt LP30, (ii) äquimolare Mischung G4 / Li-TFSI, (iii) binäre Mischung BMP-TFSI / Li-TFSI, und (iv) ternäre Mischung BMP-TFSI / Li-TFSI / ZP.

6.2 Cover Issue

Aufgrund der sehr guten Rezeptionen seitens der Gutachter und des Herausgebers erfolgte eine Einladung zur Erstellung eines ‚Cover Issues‘ zum eingereichten Artikel. Die gemeinsam entworfene Illustration, siehe Abb. 27, zielt nun den inneren Einband der 51. Auflage in *Chemical Communications*.¹⁰⁰

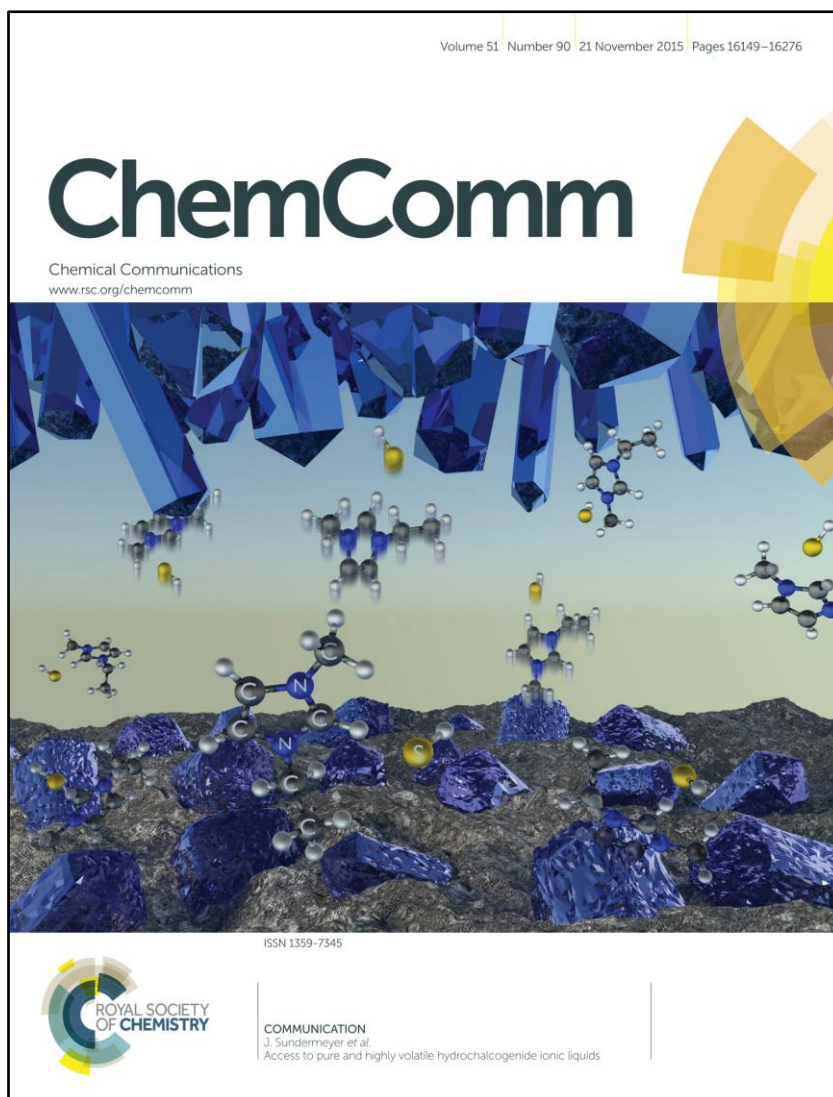


Abb. 27 Cover Issue der 51. Ausgabe in der Zeitschrift *Chemical Communications*.

7 Akademische Laufbahn

Die Seite 71 enthält persönliche Daten. Sie sind deshalb nicht Bestandteil der Online-Veröffentlichung.

8 Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling dafür bedanken, dass ich unter seiner fachlich hervorragenden Anleitung diese Arbeit anfertigen und mich in seiner Arbeitsgruppe wissenschaftlich weiterentwickeln konnte. Insbesondere möchte ich die interessante Themenstellung, sowie die Möglichkeit der freien Bearbeitung hervorheben.

Zugleich danke ich Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für die Übernahme des Zweitgutachtens. Seinen Mitarbeitern Lars Finger und Johannes Moldrickx gebührt zur Synthese der hochvolatilen ionischen Flüssigkeiten beziehungsweise der zwitterionischen Additive mein Dank. Die konstruktiven wissenschaftlichen Gespräche mit Lars sollen hier nicht unerwähnt bleiben.

Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert danke ich herzlich für die Bereitschaft, in der Prüfungskommission mitzuwirken.

Sehr habe ich mich über die Unterstützung des Bundeslandes Hessen (Fonds zur Veredelung und Verwertung von Patenten der staatlichen Hochschulen Hessens) in der Form einer zeitweisen Finanzierung meiner Doktorandenstelle gefreut. Darüber hinaus möchte ich der Firma Chemetall und Herrn Dr. Christoph Hartnig für die großzügige Unterstützung meiner wissenschaftlichen Arbeit mit Lithiumfolie bedanken.

Mein Dank gilt auch Frau Prof. Dr. Monika Schönhoff und insbesondere Ihrem Mitarbeiter Dr. Rajesh Bhandary für die gelungene Kooperation, Ihre konstruktiven Beiträge zu meinen Arbeiten sowie die zügige Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mittels PFG-NMR.

Der Leiterin der NMR-Abteilung, Frau Dr. Xiulan Xie, und dem Leiter der Infrarot- und *Raman*-Serviceabteilung, Herrn Dr. Istemi Kuzu, danke ich recht herzlich für die Aufnahme von NMR- und *Raman*-Spektren.

Meinen betreuten Bachelorstudenten Alexander Gese, Claudio Krug und Moritz Müller, den wissenschaftlichen Praktikantinnen Vivane Heddinga und Zacharenia-Eirini Kostaki sowie dem wissenschaftlichen Praktikanten Stephan Bradler danke ich für die Unterstützung während meiner Arbeit. Dem Lehrer Sebastian Renker und der Lehramtsstudentin Jannike Heyn gilt ebenso ein besonderes Dankeschön in gleicher Art und Weise. Eure fachlichen Fragen und Anregungen waren stets hilfreich.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, hier insbesondere Herrn Friedbert Bepperling, Herrn Daniel Bieker und Frau Katja Bender, sowie den Mitarbeitern Kröschel, Frommknecht und Freundorfer aus der Elektronikwerkstatt möchte ich für die Weiterentwicklung und schnelle Reparatur von Messzellen und Probenhaltern danken.

Ein großer Dank gilt natürlich auch allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Roling. Die gelungene Mischung aus lockerer Arbeitsatmosphäre und konstruktiven Gesprächen werden mir angenehm in Erinnerung bleiben. Insbesondere möchte ich Marco Balabajew danken, welcher mit seinem fachlichen Verständnis zur rechten Zeit aushelfen konnte. An meinen Bürokollegen Philipp Bron sowie an die ‚Macher‘ von *rhd instruments*, Marcel Drüschler und Benedikt Huber, geht ein persönlicher und ganz besonderer Dank für Ihre ausgleichende und freundschaftliche Anteilnahme an meiner Promotionszeit. Auch die legendären Momente mit Euch nach getaner Arbeit werden mir stets in bester Erinnerung bleiben.

Schließlich möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mir besonders am Herzen liegen und mich in vielerlei Lebenslagen unterstützt, motiviert und begleitet haben: Liebe Eltern und Brüder, liebe Simone, liebe Ritter-WG (Barbara, Anna, Manja, Bettina, Daniel und Lucia) Euch gebührt der Ehrenplatz am Ende dieser Danksagung.

9 Literatur

- (1) Owen, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 259.
- (2) Aurbach, D.; Talyosef, Y.; Markovsky, B.; Markevich, E.; Zinigrad, E.; Asraf, L.; Gnanaraj, J. S.; Kim, H. J. *Electrochim. Acta* **2004**, 50 (2-3 SPEC. ISS.), 247.
- (3) Balducci, A.; Jeong, S. S.; Kim, G. T.; Passerini, S.; Winter, M.; Schmuck, M.; Appetecchi, G. B.; Marcilla, R.; Mecerreyes, D.; Barsukov, V.; Khomenko, V.; Cantero, I.; De Meatza, I.; Holzapfel, M.; Tran, N. J. *Power Sources* **2011**, 196 (22), 9719.
- (4) Bruce, P. G. *Solid State Ionics* **2008**, 179 (21-26), 752.
- (5) Xu, K.; von Cresce, A. J. *Mater. Chem.* **2011**, 21 (27), 9849.
- (6) Rosso, M.; Brissot, C.; Teyssot, A.; Dollé, M.; Sannier, L.; Tarascon, J. M.; Bouchet, R.; Lascaud, S. *Electrochim. Acta* **2006**, 51 (25), 5334.
- (7) Xu, K. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4303.
- (8) Gireaud, L.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Yrieix, B.; Tarascon, J. M. *Electrochem. commun.* **2006**, 8 (10), 1639.
- (9) Li, S.; Li, B.; Xu, X.; Shi, X.; Zhao, Y.; Mao, L.; Cui, X. J. *Power Sources* **2012**, 209, 295.
- (10) Harris, S. J.; Timmons, A.; Baker, D. R.; Monroe, C. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 485 (4-6), 265.
- (11) Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, 414 (6861), 359.
- (12) Marks, T.; Trussler, S.; Smith, A. J.; Xiong, D.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158 (1), A51.
- (13) Gallagher, K. G.; Nelson, P. A.; Dees, D. W. *J. Power Sources* **2011**, 196 (4), 2289.
- (14) Bhatt, A. I.; Kao, P.; Best, A. S.; Hollenkamp, A. F. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160 (8), A1171.
- (15) Borgel, V.; Markevich, E.; Aurbach, D.; Semrau, G.; Schmidt, M. *J. Power Sources* **2009**, 189 (1), 331.
- (16) Li, H.; Pang, J.; Yin, Y.; Zhuang, W.; Wang, H.; Zhai, C.; Lu, S. *RSC Adv.* **2013**, 3 (33), 13907.
- (17) Park, M. S.; Ma, S. B.; Lee, D. J.; Im, D.; Doo, S.-G.; Yamamoto, O. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 3815.
- (18) Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J.-M. *Nat. Mater.* **2011**, 11 (02), 172.
- (19) Ji, X.; Nazar, L. F. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20 (44), 9821.
- (20) Suo, L.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Armand, M.; Chen, L. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1481.
- (21) Arbizzani, C.; Gabrielli, G.; Mastragostino, M. *J. Power Sources* **2011**, 196 (10), 4801.
- (22) Guerfi, A.; Dontigny, M.; Charest, P.; Petitclerc, M.; Lagacé, M.; Vijh, A.; Zaghib, K. *J. Power Sources* **2010**, 195 (3), 845.
- (23) Salomon, M. *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70 (10), 1905.
- (24) Dahbi, M.; Ghamouss, F.; Tran-Van, F.; Lemordant, D.; Anouti, M. *J. Power Sources* **2011**, 196 (22), 9743.
- (25) Goodenough, J. B.; Kim, Y. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (3), 587.
- (26) Marom, R.; Amalraj, S. F.; Leifer, N.; Jacob, D.; Aurbach, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21 (27), 9938.
- (27) Lu, Z.; Yang, L.; Guo, Y. *J. Power Sources* **2006**, 156 (2), 555.
- (28) Brouillette, D.; Perron, G.; Desnoyers, J. E. *J. Solution Chem.* **1998**, 27 (2), 151.
- (29) Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (37), 18384.
- (30) Barrosse-Antle, L. E.; Bond, A. M.; Compton, R. G.; O'Mahony, A. M.; Rogers, E. I.; Silvester, D. S. *Chem. - An Asian J.* **2010**, 5 (2), 202.
- (31) Angell, C. A.; Ansari, Y.; Zhao, Z. *Faraday Discuss.* **2012**, 154 (1), 9.
- (32) Sato, T.; Maruo, T.; Marukane, S.; Takagi, K. *J. Power Sources* **2004**, 138 (1-2), 253.
- (33) Bayley, P. M.; Lane, G. H.; Rocher, N. M.; Clare, B. R.; Best, A. S.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11 (33), 7202.
- (34) Kühnel, R.-S.; Böckenfeld, N.; Passerini, S.; Winter, M.; Balducci, A. *Electrochim. Acta* **2011**, 56 (11), 4092.
- (35) Garcia, B.; Lavallée, S.; Perron, G.; Michot, C.; Armand, M. *Electrochim. Acta* **2004**, 49 (26), 4583.
- (36) Frömling, T.; Kunze, M.; Schönhoff, M.; Sundermeyer, J.; Roling, B. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 12985.
- (37) Bhatt, A. I.; Best, A. S.; Huang, J.; Hollenkamp, A. F. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157 (1), A66.
- (38) Yoon, H.; Howlett, P. C.; Best, A. S.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160 (10), A1629.
- (39) Indris, S.; Heinzmann, R.; Schulz, M.; Hofmann, A. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161 (14), A2036.
- (40) Lewandowski, A.; Świdarska-Moczek, A. *J. Power Sources* **2009**, 194 (2), 601.

- (41) Moosbauer, D.; Zugmann, S.; Amereller, M.; Gores, H. J. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55 (5), 1794.
- (42) Lane, G. H.; Bayley, P. M.; Clare, B. R.; Best, A. S.; Macfarlane, D. R.; Forsyth, M.; Hollenkamp, A. F. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 21775.
- (43) Sano, H.; Sakaebe, H.; Matsumoto, H. *J. Power Sources* **2011**, 196 (16), 6663.
- (44) Peled, E. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126 (12), 2047.
- (45) Verma, P.; Maire, P.; Novák, P. *Electrochim. Acta* **2010**, 55 (22), 6332.
- (46) Byrne, N.; Howlett, P. C.; MacFarlane, D. R.; Smith, M. E.; Howes, A.; Hollenkamp, A. F.; Bastow, T.; Hale, P.; Forsyth, M. *J. Power Sources* **2008**, 184 (1), 288.
- (47) Quartarone, E.; Mustarelli, P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (5), 2525.
- (48) Huggins, R. A. *Advanced Batteries*; Springer Science+Business Media: New York, 2009.
- (49) Ozawa, K. *Lithium Ion Rechargeable Batteries*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2009.
- (50) Ueno, K.; Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116 (36), 11323.
- (51) Yoshida, K.; Nakamura, M.; Kazue, Y.; Tachikawa, N.; Tsuzuki, S. **2011**, 2.
- (52) Hayamizu, K.; Akiba, E.; Bando, T.; Aihara, Y. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117 (12), 5929.
- (53) Henderson, W. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 13177.
- (54) Watanabe, M.; Ueno, K.; Tatara, R.; Tsuzuki, S.; Umebayashi, Y.; Saito, S.; Doi, H.; Yoshida, K.; Mandai, T.; Matsugami, M.; Dokko, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 8248.
- (55) Tsuzuki, S.; Shinoda, W.; Matsugami, M.; Umebayashi, Y.; Ueno, K.; Mandai, T.; Seki, S.; Dokko, K.; Watanabe, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17 (1), 126.
- (56) Zhang, C.; Ueno, K.; Yamazaki, A.; Yoshida, K.; Moon, H.; Mandai, T.; Umebayashi, Y.; Dokko, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118 (19), 5144.
- (57) Zhou, Q.; Henderson, W. A.; Appetecchi, G. B.; Passerini, S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (13), 6201.
- (58) Nádherná, M.; Reiter, J.; Moškon, J.; Dominko, R. *J. Power Sources* **2011**, 196 (18), 7700.
- (59) Yoshizawa-Fujita, M.; Tamura, T.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (8), 2345.
- (60) Park, H.; Kim, H. S.; Jung, Y. M. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115 (8), 1743.
- (61) Byrne, N.; Howlett, P. C.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. *Adv. Mater.* **2005**, 17 (20), 2497.
- (62) Jegatha, N. K.; Hyung, S. K.; Jae, K. L.; Cho, B. W.; Eun, J. R.; Lee, S. G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, 29 (9), 1705.
- (63) Byrne, N.; Pringle, J. M.; Tiyaipiboonchaiya, C.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. *Electrochim. Acta* **2005**, 50 (13), 2733.
- (64) Tiyaipiboonchaiya, C.; Pringle, J. M.; Sun, J.; Byrne, N.; Howlett, P. C.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. *Nat. Mater.* **2004**, 3 (1), 29.
- (65) Huber, B.; Linder, T.; Hormann, K.; Frömling, T.; Sundermeyer, J.; Roling, B. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2012**, 226 (5-6), 377.
- (66) Sundermeyer, J.; Roling, B.; Linder, T.; Frömling, T.; Huber, B. Lithiumsalze von Pentafluorphenylamid-Anionen, ihre Herstellung und ihre Verwendung. EP 2 314 572 A1, 2011.
- (67) Sundermeyer, J.; Roling, B.; Linder, T.; Frömling, T.; Huber, B. Lithium Salts of Pentafluorophenylamide Anions, Preparation thereof and Use thereof. WO 2011/048152 A1, 2011.
- (68) Bruce, P. G.; Vincent, C. A. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1989**, 88 (13-14), 55.
- (69) MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Izgorodina, E. I.; Abbott, A. P.; Annat, G.; Fraser, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11 (25), 4962.
- (70) Liu, H.; Maginn, E. *ChemPhysChem* **2012**, 13 (7), 1701.
- (71) Stolwijk, N. A.; Obeidi, S. *Electrochim. Acta* **2009**, 54 (5), 1645.
- (72) Harris, K. R. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114 (29), 9572.
- (73) Zugmann, S.; Fleischmann, M.; Amereller, M.; Gschwind, R. M.; Wiemhöfer, H. D.; Gores, H. J. *Electrochim. Acta* **2011**, 56 (11), 3926.
- (74) Sørensen, P. R.; Jacobsen, T. *Electrochim. Acta* **1982**, 27 (12), 1671.
- (75) Pollard, R.; Comte, T. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136 (12), 3734.
- (76) Krishna, R.; Wesselingh, J. A. *Chem. Eng. Sci.* **1997**, 52 (6), 861.
- (77) Salvadori, A.; Grazioli, D.; Magri, M.; Geers, M. G. D.; Danilov, D.; Notten, P. H. L. *J. Power Sources* **2015**, 294, 696.
- (78) Salvadori, A.; Grazioli, D.; Geers, M. G. D.; Danilov, D.; Notten, P. H. L. *J. Power Sources* **2015**, 293, 892.
- (79) Newman, J.; Thomas, K. E.; Hafezi, H.; Wheeler, D. R. *J. Power Sources* **2003**, 119-121, 838.

- (80) Monroe, C. W.; Wheeler, D. R.; Newman, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (16), 4460.
- (81) Yoo, K.; Deshpande, A.; Banerjee, S.; Dutta, P. *Electrochim. Acta* **2015**, *176* (2015), 301.
- (82) Wheeler, D. R.; Newman, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18353.
- (83) Monroe, C. W.; Newman, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (15), 5361.
- (84) Wheeler, D. R.; Newman, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18362.
- (85) Newman, J.; Thomas-Alyea, K. E. *Electrochemical Systems*, 3. ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2004.
- (86) Schönert, H. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *88* (15), 3359.
- (87) Rehfeldt, S.; Stichlmair, J. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *256*, 99.
- (88) Kubo, R. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1957, pp 570–586.
- (89) Roling, B.; Martiny, C.; Brückner, S. *Phys. Rev. B* **2001**, *63* (21), 214203.
- (90) Bruce, P. G.; Evans, J.; Vincent, C. A. *Solid State Ionics* **1988**, *30*, 918.
- (91) Doyle, M.; Newman, J. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (10), 3465.
- (92) Hiller, M. M.; Joost, M.; Gores, H. J.; Passerini, S.; Wiemhöfer, H. D. *Electrochim. Acta* **2013**, *114* (2013), 21.
- (93) Liu, J.; Monroe, C. W. *Electrochim. Acta* **2015**, *167*, 357.
- (94) Zugmann, S.; Fleischmann, M.; Amereller, M.; Gschwind, R. M.; Winter, M.; Gores, H. J. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56* (12), 4786.
- (95) Olsen, I. I.; Koksbank, R.; Skou, E. *Electrochim. Acta* **1995**, *40* (11), 1701.
- (96) Scrosati, B.; Croce, F.; Persi, L. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (5), 1718.
- (97) Handbook, B. *Handbook of Battery Materials*, 1st ed.; Besenhard, J. O., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 1999.
- (98) Wohde, F.; Bhandary, R.; Moldrickx, J. M.; Sundermeyer, J.; Schönhoff, M.; Roling, B. *Solid State Ionics* **2016**, *284*, 37.
- (99) Wohde, F.; Balabajew, M.; Roling, B. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, in revision.
- (100) Finger, L. H.; Wohde, F.; Grigoryev, E. I.; Hansmann, A.-K.; Berger, R.; Roling, B.; Sundermeyer, J. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (90), 16169.
- (101) Pitawala, J.; Martinelli, A.; Johansson, P.; Jacobsson, P.; Matic, A. *J. Non. Cryst. Solids* **2015**, *407* (2015), 318.
- (102) Lesch, V.; Jeremias, S.; Moretti, A.; Passerini, S.; Heuer, A.; Borodin, O. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *8*, 7367.
- (103) Castiglione, F.; Famulari, A.; Raos, G.; Meille, S. V.; Mele, A.; Appetecchi, G. B.; Passerini, S. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 13679.
- (104) Nguyen, D. Q.; Bae, H. W.; Jeon, E. H.; Lee, J. S.; Cheong, M.; Kim, H.; Kim, H. S.; Lee, H. *J. Power Sources* **2008**, *183* (1), 303.
- (105) Narita, A.; Shibayama, W.; Ohno, H. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (15), 1475.
- (106) Schreiner, C.; Zugmann, S.; Hartl, R.; Gores, H. J. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55* (5), 1784.
- (107) Sun, I.; Lin, Y.; Chen, B.; Kuo, C.; Chen, C.; Su, S.; Chen, P.; Wu, T. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7* (2012), 7206.
- (108) Schirmacher, W.; Ruocco, G.; Mazzone, V. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115* (1), 015901.
- (109) Umecky, T.; Takamuku, T.; Matsumoto, T.; Kawai, E.; Takagi, M.; Funazukuri, T. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (50), 16219.
- (110) Zhou, Q.; Boyle, P. D.; Malpezzi, L.; Mele, A.; Shin, J.-H.; Passerini, S.; Henderson, W. A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4331.
- (111) Balducci, A.; Kühnel, R.-S. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5742.
- (112) Lahiri, A.; Schubert, T. J.; Iliev, B.; Endres, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 11161.
- (113) Beichel, W.; Eiden, P.; Krossing, I. *ChemPhysChem* **2013**, *14* (14), 3221.
- (114) Jenkins, H. D. B.; Roobottom, H. K.; Passmore, J.; Glasser, L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (16), 3609.
- (115) Kögel, J. F.; Linder, T.; Schröder, F. G.; Sundermeyer, J.; Goll, S. K.; Himmel, D.; Krossing, I.; Kütt, K.; Saame, J.; Leito, I. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 5769.
- (116) Taguchi, S.; Ichikawa, T.; Kato, T.; Ohno, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5271.
- (117) Moldrickx, J. *Bachelorarbeit: Untersuchungen zu Lithiumelektrolytsystemen basierend auf fluorierten Sulfonylimiden*; Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, 2012.
- (118) Müller, M. *Bachelorarbeit: Untersuchung von Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten bezüglich Lithiumionenleitfähigkeit und Ausbildung des Solid Electrolyte Interface*; Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, 2013.

- (119) Krug, C. *Bachelorarbeit: Elektrochemische und thermische Charakterisierung von Elektrolyten für Lithium-Ionen-Akkumulatoren*; Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, 2013.
- (120) Tamura, T.; Hachida, T.; Yoshida, K.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M. *J. Power Sources* **2010**, *195* (18), 6095.
- (121) Zhang, C.; Ueno, K.; Yamazaki, A.; Yoshida, K.; Moon, H.; Mandai, T.; Umebayashi, Y.; Dokko, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (19), 5144.
- (122) Agostini, M.; Rizzi, L. G.; Cesareo, G.; Russo, V.; Hassoun, J. *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, No. 2, 1500085.
- (123) Kido, R.; Ueno, K.; Iwata, K.; Kitazawa, Y.; Imaizumi, S.; Mandai, T.; Dokko, K.; Watanabe, M. *Electrochim. Acta* **2015**, *175*, 5.
- (124) Porion, P.; Dougassa, Y. R.; Tessier, C.; El Ouatani, L.; Jacquemin, J.; Anouti, M. *Electrochim. Acta* **2013**, *114*, 95.
- (125) Niedzicki, L.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Judeinstein, P.; Bukowska, M.; Prejzner, J.; Szczeciński, P.; Wieczorek, W.; Armand, M. *J. Power Sources* **2011**, *196* (20), 8696.
- (126) Hofmann, A.; Migeot, M.; Thißen, E.; Schulz, M.; Heinzmann, R.; Indris, S.; Bergfeldt, T.; Lei, B.; Ziebert, C.; Hanemann, T. *ChemSusChem* **2015**, *8* (11), 1892.
- (127) Frömling, T.; Kunze, M.; Schönhoff, M.; Sundermeyer, J.; Roling, B. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12985.
- (128) Lasia, A. *Mod. Asp. Electrochem.* **1999**, *32*, 143.
- (129) Boukamp, B. A. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (6), 1885.
- (130) Schönleber, M.; Klotz, D.; Ivers-Tiffée, E. *Electrochim. Acta* **2014**, *131*, 20.
- (131) Ma, Y.; Doyle, M.; Fuller, T. F.; Doeff, M. M.; De Jonghe, L. C.; Newman, J. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (6), 1859.
- (132) Macdonald, J. R.; Franceschetti, D. R. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *307* (1-2), 1.
- (133) Bruce, P. G.; Vincent, C. A. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *225*, 1.
- (134) Sethurajan, A. K.; Krachkovskiy, S. A.; Halalay, I. C.; Goward, G. R.; Protas, B. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (37), 12238.
- (135) Gouverneur, M.; Kopp, J.; van Wüllen, L.; Schönhoff, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 30680.
- (136) Agostini, M.; Ulissi, U.; Di Lecce, D.; Ahiara, Y.; Ito, S.; Hassoun, J. *Energy Technol.* **2015**, *3* (6), 632.
- (137) Gese, A. *Bachelorarbeit: Elektrolyte für Lithium-Ionenbatterien auf Basis von Tri- und Tetraethylenglycoldimethylether*; Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, 2012.
- (138) Renker, S. *Wissenschaftliche Hausarbeit: Untersuchung der elektrochemischen Stabilitäten, ionischen Leitfähigkeiten und Viskositäten von Batterieelektrolyten*; Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, 2012.
- (139) Chen, R.; Zhao, T.; Wu, F. *Chem. Commun.* **2014**, *51*, 18.
- (140) Bresser, D.; Passerini, S.; Scrosati, B. *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, *49* (90), 10545.
- (141) Nag, A.; Kovalenko, M. V.; Lee, J. S.; Liu, W.; Spokoyny, B.; Talapin, D. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (27), 10612.
- (142) Deng, Z.; Cao, D.; He, J.; Lin, S.; Lindsay, S. M.; Liu, Y. *ACS Nano* **2012**, *6* (7), 6197.
- (143) Leal, J. P.; Esperança, J. M. S. S.; Minas, M. E.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Seddon, K. R. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6176.
- (144) Esperança, J. M. S. S.; Lopes, J. N. C.; Tariq, M.; Santos, L. M. N. B. F.; Magee, J. W.; Rebelo, L. P. N. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55* (1), 3.
- (145) Neto, B. A. D.; Meurer, E. C.; Galaverna, R.; Bythell, B. J.; Dupont, J.; Cooks, R. G.; Eberlin, M. N. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3435.
- (146) Hollóczki, O.; Gerhard, D.; Massone, K.; Szarvas, L.; Németh, B.; Veszprémi, T.; Nyulászi, L. *New J. Chem.* **2010**, *34* (12), 3004.
- (147) Fulem, M.; Růžicka, K.; Červinka, C.; Rocha, M. A. A.; Santos, L. M. N. B. F.; Berg, R. F. *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, *57*, 530.

10 Anhang der Publikationen

Die in Kapitel 5.1 und 5.3 beschriebenen Publikationen lassen sich vollständig online mittels folgender Hyperlinks abrufen:

- zu 5.1: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2015.11.017>
- zu 5.3: <http://dx.doi.org/10.1039/c5cc06224a>

Die in Kapitel 5.2 beschriebene Publikation befindet sich zum Zeitpunkt der Abgabe im Revisionsprozess.

10.1 Publikation #1



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Ionics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ssi



Li⁺ ion transport in ionic liquid-based electrolytes and the influence of sulfonate-based zwitterion additives

F. Wohde ^{a,*}, R. Bhandary ^{b,c}, J.M. Moldrickx ^a, J. Sundermeyer ^a, M. Schönhoff ^b, B. Roling ^a

^a Department of Chemistry, University of Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg, Germany
^b Institute of Physical Chemistry, University of Muenster, Corrensstr. 28/30, 48149 Münster, Germany
^c NRW Graduate School of Chemistry, University of Muenster, Wilhelm-Klemm-Str. 10, 48149 Münster, Germany



ARTICLE INFO

Article history:
Received 21 September 2015
Received in revised form 4 November 2015
Accepted 5 November 2015
Available online xxxx

Keywords:
Ionic Liquid
Li⁺ ion transport
Sulfonate-based zwitterion additive
Walden plot
Decoupling
Lithium-zwitterion complex

ABSTRACT

The influence of sulfonate-based zwitterion (ZI) additives on the thermodynamic properties, ion transport properties and electrochemical properties of ionic liquid/Li-TFSI mixtures was studied by combining a number of experimental methods, namely DSC, conductivity measurements, viscosity measurements, ⁷Li NMR spectroscopy, pulsed field gradient NMR spectroscopy (PFG-NMR), Raman spectroscopy and cyclic voltammetry. We find that the addition of ZI leads to a suppression of crystallization processes in the ternary mixtures. The ion transport properties were analysed in a modified Walden plot with a newly defined reference line. The comparison of experimental data with the reference line points to simple liquid behaviour at high temperatures around 100 °C and to a dynamic decoupling of faster ionic species from slower ionic species at lower temperatures. Thus, the addition of ZI increases the amount of decoupling in IL/Li salt mixtures. This interpretation is confirmed by the results of the PFG-NMR measurements, which indicate the existence of faster TFSI⁻ anions and slower Li⁺/ZI complexes in the ternary mixtures. Raman spectra reveal strong changes in the coordination environment of the TFSI⁻ anion upon addition of the ZIs. The cyclic voltammograms point to a cathodic shift of the Li⁺ reduction potential caused by the strong binding between Li⁺ ions and ZI.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ionic liquid-based electrolytes are of considerable interest for various applications in electrochemistry, e.g. for electro-deposition [1], for supercapacitors [2], for dye-sensitized solar cells [3], for corrosion inhibition [4], and for lithium batteries [5]. In the case of lithium batteries, a lithium salt has to be added to an ionic liquid in order to obtain a Li⁺ ion conducting electrolyte. Unfortunately, the addition of the lithium salt leads to a strong increase of the viscosity and to a strong decrease of the ionic conductivity. Furthermore, the Li⁺ transport numbers of such mixtures are usually below 0.15 [6]. These low transport numbers are caused by the formation of relatively large and stable Li⁺/anion complexes, which diffuse slower than the organic cations of the ionic liquid [7–9]. Consequently, ionic liquid/Li salt mixtures are far from being optimized electrolytes for Li battery applications.

Various additives have been proposed for increasing the mobility of Li⁺ ions in the mixtures in order to improve battery power. Apart from different molecular solvents [10], zwitterions have been suggested. This approach was motivated by observation of high Li⁺ transport numbers in zwitterion/Li salt mixtures by Ohno and co-workers [11,12]. For instance, in mixtures of Li-TFSI with various

zwitterions, Li⁺ transport numbers larger than 0.5 were found [13]. Forsyth, MacFarlane and coworkers studied ternary mixtures ionic liquid/Li salt/zwitterions and reported an increase of the Li⁺ self-diffusion coefficient upon the addition of zwitterions (ZI) [14]. However, the origin of this effect was not clarified.

In order to obtain more information about the ion transport in such ternary mixtures and about their electrochemical properties, we carried out a comprehensive experimental study based on the combination of conductivity measurements, viscosity measurements, ⁷Li NMR, pulsed field gradient NMR (PFG-NMR), Raman spectroscopy and cyclic voltammetry. The mixtures contain 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide (BMP-TFSI) as ionic liquid, Li-TFSI as highly soluble lithium salt [6] and different amounts of the zwitterions 1-(1-butylpyrrolidinium)butane-4-sulfonate (ZN) or 1-(1-tri-n-butylphosphonium)butane-4-sulfonate (ZP), see Fig. 1. The acronyms ZN and ZP stand for zwitterions with ammonium-based and phosphonium-based cationic groups, respectively, while both ZI bear a sulfonate-based anionic group.

We analyse the relation between conductivity and viscosity of our mixtures by means of a modified Walden plot with a newly defined reference line. The results suggest a decoupling of more mobile ionic species governing the conductivity from less mobile ionic species governing the viscosity. The decoupling becomes stronger with increasing ZI concentration. This interpretation of the Walden plot is strongly

* Corresponding author.
E-mail address: wohdefa@staff.uni-marburg.de (F. Wohde).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2015.11.017>
0167-2738/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

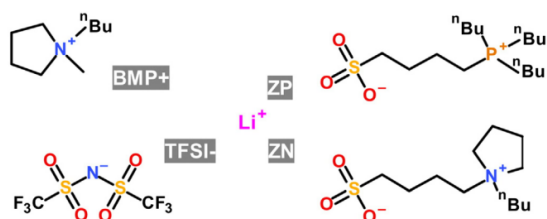


Fig. 1. Chemical structure of the ions and zwitterions in the studied mixtures.

supported by the results of ^7Li NMR, PFG-NMR and Raman measurements. The cyclic voltammograms reveal that the addition of ZI has also a significant influence on the Li^+ reduction/reoxidation behaviour.

2. Experimental

2.1. Description of binary and ternary mixtures

The chemical structures of BMP-TFSI, Li-TFSI and of the ZI are sketched in Fig. 1. 1-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide (BMP-TFSI) was purchased from IoLiTec (Ionic Liquids Technologies) in high purity (99.5%). Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Li-TFSI) was purchased from Sigma-Aldrich ($\geq 99.0\%$). The synthesis and characterization of the zwitterions 1-(1-butylpyrrolidinium)butane-4-sulfonate (ZN) and 1-(1-tri-*n*-butylphosphonium)butane-4-sulfonate (ZP) are described in the Appendix A. All starting materials were dried in high vacuum and at moderate temperatures (10^{-6} mbar; 80 – 100 °C) over night. According to our experience [15], the residual water content of the resulting mixtures is below 20 – 25 ppm.

Binary mixtures BMP-TFSI/Li-TFSI and ternary mixtures BMP-TFSI/Li-TFSI/ZI were prepared by heating the ionic liquid up to 100 °C, dissolving Li-TFSI and ZI, and stirring for 24 – 48 h, until a homogeneous mixture was obtained. All preparation steps were carried out inside an Ar-filled glovebox (Unilab LMF from MBraun) with H_2O and O_2 content below 1 ppm. The mixtures were also stored within this glovebox.

The composition of the mixtures can be written as follows:

$$(1-y) \cdot [x \cdot \text{Li-TFSI} + (1-x) \cdot \text{BMP-TFSI}] + y \cdot \text{ZI}.$$

The stoichiometric coefficients x and y of all mixtures are given in Table 1. Taking into account the density of the mixtures ρ , the salt concentration can be defined as:

$$c_{\text{salt}} = \frac{(1-y) \cdot \rho}{(1-y) \cdot [x \cdot M_{\text{Li-TFSI}} + (1-x) \cdot M_{\text{BMP-TFSI}}] + y \cdot M_{\text{ZI}}} \quad (1)$$

Table 1

Electrolytes investigated in this work: Stoichiometric coefficients x , y ; Li and ZI concentrations.

Electrolyte	Ionic Liquid	Li salt	Zwitterion	x	y	$c_{\text{Li}} / \text{mol L}^{-1}$	c_{ZI}
#1a	BMP-TFSI	–	–	0	0	0	0
#2a		Li-TFSI	–	0.24	0	0.90	0
#2b		–	–	0.37	0	1.49	0
#3a			ZN	0.25	0.06	0.89	0.22
#3b			ZN	0.25	0.17	0.84	0.71
#3c			ZN	0.40	0.06	1.60	0.23
#3d			ZN	0.50	0.22	1.75	1.00
#3e			ZP	0.25	0.06	0.89	0.22
#3f			ZP	0.25	0.20	0.79	0.80
#3 g			ZP	0.40	0.06	1.57	0.23
#3 h	BMP-TFSI	Li-TFSI	ZP	0.50	0.26	1.59	1.10

This definition of the salt concentration includes both ionic components, i.e., the ionic liquid and the Li salt. Accordingly, the concentrations of the cations, anions and ZI are given by:

$$c_{\text{Li}} = x \cdot c_{\text{salt}} \quad c_{\text{BMP}} = (1-x) \cdot c_{\text{salt}} \quad c_{\text{TFSI}} = c_{\text{salt}} \quad c_{\text{ZI}} = \frac{y}{1-y} \cdot c_{\text{salt}} \quad (2)$$

2.2. Differential scanning calorimetry

The heat capacity of our samples was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) using a DSC 1 STARe System from Mettler Toledo. As purging gas, a constant stream of dry nitrogen, and as cooling agent liquid nitrogen was used. The samples were placed in encapsulated $40 \mu\text{L}$ aluminium crucibles, and the measurements were done in a temperature range from -95 °C to 180 °C using a heating rate of 10 K/min.

2.3. Cyclic voltammetry

For the cyclic voltammetry, the mixtures were placed inside a closed TSC 1600 liquid sample cell (rhd instruments). A three-electrode setup was used with a polished platinum wire acting as working electrode, a Pt crucible acting as counter electrode, and Li metal acting as reference electrode, see Fig. 2. The measurements were carried out using an Alpha-AK impedance analyser (Novocontrol Technologies) equipped with POT/GAL 30 V 2A interface. The scan rate was set to 50 mV/s. The software WinChem was used for controlling the experiments.

2.4. Ionic conductivity measurements

The ionic conductivity of the mixtures was measured with essentially the same setup described in Section 2.3, however, in a two-electrode setup with polished platinum working and counter electrodes, see Fig. 2. The conductivity cell was filled with about $100 \mu\text{L}$ electrolyte and was thermostated in the range from -30 to 100 °C within an uncertainty of ± 0.1 °C by means of a Eurotherm 2416 temperature controller. If not stated otherwise, the impedance was measured in the frequency range between 1 MHz to 1 Hz with an AC voltage amplitude of 10 mV_{rms}. The cell constant of the conductivity cell was determined by means of a 0.1 mol/L KCl standard solution from HANNA Instruments ($K_{\text{cell}} = 55.3 \text{ cm}^{-1}$). The software WinDETA was used for controlling the experiments. The fitting of impedance spectra was carried out by

electrochemical setup:
(thermostated)

RE: clip for lithium metal

WE: platinum wire in glass

CE: 1.6 ml Pt crucible

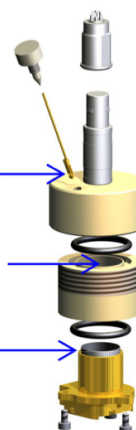


Fig. 2. Sketch of the sample cell used for conductivity measurements and cyclic voltammetry.

RelaxIS software (©J. Wallauer; rhd instruments) using an equivalent circuit with a resistance representing the bulk ion transport in series with a constant phase element representing electrode polarization.

2.5. Viscosity measurements

The viscosity measurements were done in a temperature range from $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ using a Malvern Kinexus Pro rheometer, which is equipped with a nitrogen-flooded active cartridge hood. A cone-plate setup with a $1^{\circ}/25\text{ mm}$ geometry was used, and the shear rate was varied from 0.01 to 1000 s^{-1} . The viscosity data were recorded automatically by the software rSpace and were found to be independent of the shear rate.

2.6. ^7Li NMR and pulsed field gradient NMR

For the ^7Li NMR measurements, a 500 MHz Avance spectrometer (Bruker BioSpin) with probe head “BBFO” (Bruker) was used. As internal standard LiCl in D_2O ($500\text{ }\mu\text{L}$; 0.05 mol/L) was applied, and the respective lithium signal was set at 0 ppm . The liquids were separated by a carefully sealed stem coaxial insert in a 5 mm tube. The temperature was set to $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

For the ^7Li and ^{19}F NMR diffusion measurements, a 400 MHz Avance spectrometer (Bruker BioSpin) was used. The probe head “Diff30” (Bruker) contained gradient coils allowing magnetic field gradients up to 12 T/m . A selective rf insert was used for either of the two nuclei. The liquids were filled either into a sealed stem coaxial insert (for small volumes) inside a 5 mm tube or into a standard 5 mm NMR tube and carefully sealed. The self-diffusion coefficients were measured by means of the pulsed gradient stimulated echo technique. For further information please refer to given literature [6,16]. Sample temperatures were $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. The gradient pulse duration was 2.5 ms , the observation time was 150 ms (^7Li) or 250 ms (^{19}F), and the maximum gradient employed was 10 T/m (^7Li) or 6 T/m (^{19}F).

2.7. Raman spectroscopy

Raman spectra were obtained by means of a Jobin Yvon Labram HR 800 (He/Ne laser, excitation line 632.832 nm). The measurements were carried out at room temperature within the carefully sealed stem coaxial insert of the NMR tubes. The spectra were collected for 20 or 30 s by three accumulations in a wavenumber range from $100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$. The spectra were normalized by its maximal intensity between 780 and 710 cm^{-1} .

3. Results

3.1. Heat capacity

In order to study possible crystallization effects, which would influence the results of conductivity and viscosity measurements, DSC measurements were carried out for the mixtures given in Table 1. During cooling, no indication for crystallization is found. However, for neat BMP-TFSI, for the binary mixtures and for those ternary mixtures containing low ZI contents, cold crystallization and melting takes place during heating. Hence, conductivity and viscosity data points below the respective melting temperatures were excluded from further analysis. On the other hand, for mixtures with high ZI contents ($y = 0.17$ and $y = 0.22$), the heat flow curves, see Fig. 3 (dashed-green and dashed-blue curves), do not give any indication for phase transitions. This shows that the ZI suppress crystallization in the mixtures. Further DSC curves can be found in the Appendix B.

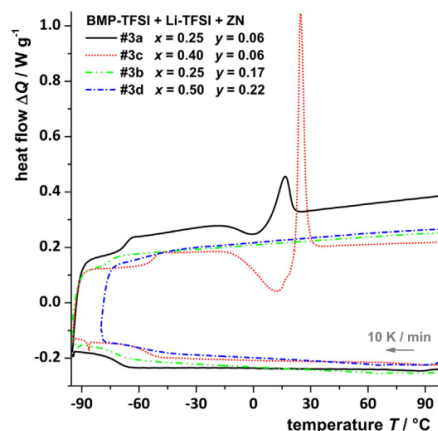


Fig. 3. DSC heat flow (heating/cooling rate: $\pm 10\text{ K/min}$) for some ternary mixtures.

3.2. Cyclic voltammetry

Exemplary cyclic voltammograms in a potential range from -0.5 V to $+6\text{ V}$ vs. Li^+/Li are shown in Fig. 4. The ternary mixtures exhibit a relatively high anodic stability up to about $5\text{--}6\text{ V}$ vs. Li^+/Li , which seems to increase slightly with increasing ZI concentration. In the cathodic range around 0 V , we observe a strong difference between the behaviour of mixtures with small and large amounts of ZI. Without ZI and with small amounts of ZI, a reversible reduction and reoxidation of Li^+ around 0 V is clearly detected. With large amounts of added ZI, the currents are either very small (green curve for $x = 0.25$ and $y = 0.20$) or an irreversible reduction process is observed (blue curve for $x = 0.50$ and $y = 0.26$). This provides strong indication that in mixtures with high ZI contents, the reduction peak is caused by an irreversible reductive decomposition of the mixture instead of reversible Li^+ reduction.

3.3. Conductivity and viscosity

The ionic conductivity and viscosity measurements were started at an initial temperature of $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. After heating up to $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ the temperature was set back to $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, followed by cooling. The heating/cooling

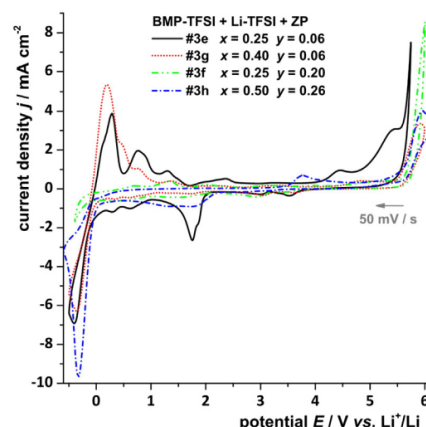


Fig. 4. Cyclic voltammograms obtained at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ for different ternary mixtures.

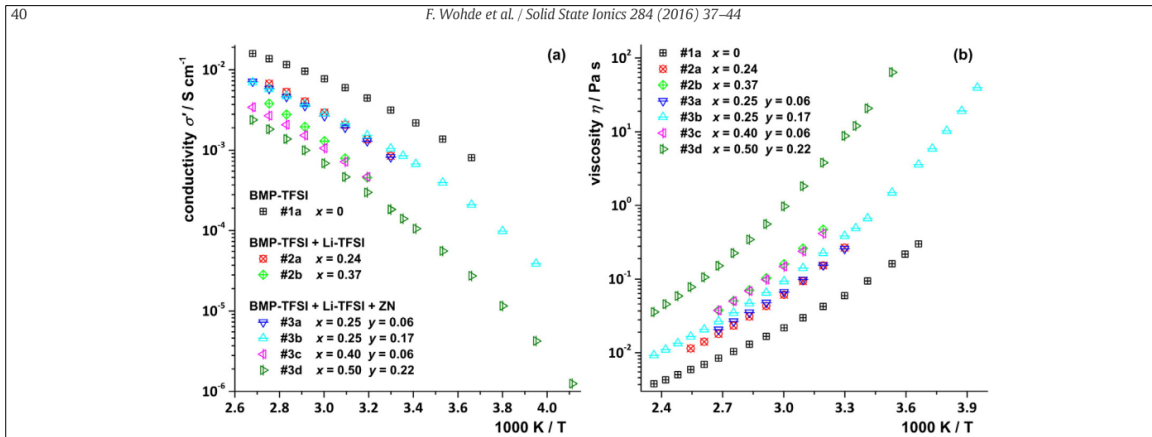


Fig. 5. Arrhenius plots for (a) ionic conductivity and (b) viscosity.

rates were chosen between 5 and 10 K/min. In the following, conductivity and viscosity data are shown exclusively for temperatures, at which the samples are either liquid or supercooled, so that the data are not influenced by crystallization effects.

Arrhenius plots of the ionic conductivity σ and of the viscosity η are shown in Fig. 5. The neat ionic liquid BMP-TFSI exhibits the highest ionic conductivity with a value of 3.2 mS/cm at 30 °C. The addition of Li-TFSI leads to a strong drop of ionic conductivity. The binary mixture with $x = 0.37$ exhibits a conductivity of 0.24 mS/cm at 30 °C. The addition of ZI causes no significant enhancement of the conductivity. For instance, the ternary mixture with $x = 0.4$ and $y = 0.06$ exhibits a conductivity of 0.29 mS/cm at 30 °C. The composition dependence of the viscosity η differs in a significant fashion from a simple inverse proportionality $\eta \propto \sigma^{-1}$, compare Fig. 5 a) and b). Both the addition of Li-TFSI and the addition of ZI to BMP-TFSI lead to an increase of the viscosity.

The temperature dependence of both conductivity σ and viscosity η is well described by a Vogel–Fulcher–Tammann relation, which manifests in a curvature in the Arrhenius plots. At high temperatures between 70 °C and 90 °C, the data can be reasonably well approximated by Arrhenius laws:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_{A,\sigma}/RT)$$

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(E_{A,\eta}/RT). \quad (3)$$

The values obtained for the activation energies $E_{A,\sigma}$ and $E_{A,\eta}$ are listed in Table 2. Different values of these activation energies for the same mixture indicate a decoupling of the dynamics of faster species from that of slower species [17]. Therefore, the ratio of both activation energies, $\alpha = E_{A,\sigma}/E_{A,\eta}$ is taken as a measure for the coupling. The α -value

of the pristine ionic liquid is remarkably low (0.7). This points to a relatively broad distribution of activation energies for bond breaking in this liquid [18]. The addition of Li-TFSI to the ionic liquids leads to an increase of the α value, while the addition of ZI leads to stronger decoupling.

3.4. Self-diffusion coefficients from PFG-NMR

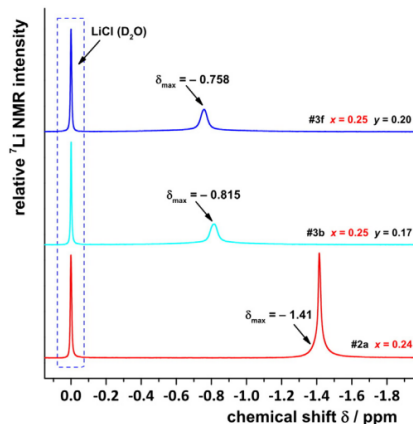
In Table 2, we show the results of ^7Li and ^{19}F PFG-NMR measurements at 60 °C and 90 °C, yielding the averaged self-diffusion coefficient of Li and TFSI, respectively. Note that due to the fast molecular exchange in liquids, these values are weighted averages over single ions, ion pairs and clusters, in which the particular ion is contained. In the ternary mixtures, the self-diffusion coefficient of the ZI could not be obtained by ^1H NMR measurements, since the spectrum is dominated by the strong resonances of BMP⁺, such that for the minor contribution of ZI, the echo decay cannot be separated. In Table 2, we have also given the ratio of the diffusion coefficients, $D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}}/D_{\text{Li}}^{\text{NMR}}$. For this ratio, values between slightly larger than unity and more than 10 were obtained. The highest values for $D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}}/D_{\text{Li}}^{\text{NMR}}$ were found for the ternary mixtures with high ZI contents.

3.5. $\text{Li}^+/\text{TFSI}^-$ molecular environment studied by ^7Li NMR and Raman spectroscopy

Further insights into the molecular environment of the Li^+ cations were obtained by analysing the chemical shifts δ in ^7Li NMR spectra. Comparing in Fig. 6 the spectra of a binary mixture with two ternary mixtures containing similar Li-TFSI contents and large ZI contents

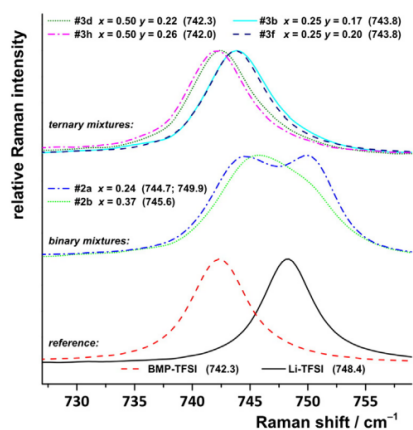
Table 2
Comparison of mixtures: Composition, activation energies for conductivity and viscosity, coupling index, TFSI and Li diffusion coefficients and respective D -ratios.

Electrolyte	Ionic liquid	Li salt	Zwitterion	Stoichiometric Coefficients		Activation Energies / kJ mol ⁻¹		Coupling Index α	60 °C : $D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}}/D_{\text{Li}}^{\text{NMR}}$		90 °C : $D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}}/D_{\text{Li}}^{\text{NMR}}$	
				x	y	$E_{A,\sigma}$	$E_{A,\eta}$		/ $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		/ $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	
#1a	BMP-TFSI	–	–	0	0	17.4	24.7	0.70	–	–	–	–
#2a		Li-TFSI	–	0.24	0	25.5	30.1	0.85	–	–	–	–
#2b			–	0.37	0	33.1	34.3	0.96	6.7	4.9	24.8	14.6
#3a			ZN	0.25	0.06	23.9	29.0	0.82	–	–	–	–
#3b			ZN	0.25	0.17	21.9	30.9	0.71	17.2	2.2	7.8	45.4
#3c			ZN	0.40	0.06	27.5	33.3	0.83	–	–	–	–
#3d			ZN	0.50	0.22	29.9	45.0	0.66	11.2	1.1	10.2	–
#3e			ZP	0.25	0.06	23.3	30.3	0.77	16.0	8.1	2.0	41.0
#3f			ZP	0.25	0.20	23.1	32.2	0.72	15.5	1.8	8.6	44.0
#3 g			ZP	0.40	0.06	31.5	33.1	0.94	5.9	3.6	1.6	22.0
#3 h	BMP-TFSI	Li-TFSI	ZP	0.50	0.26	31.4	44.7	0.70	–	–	–	–


 Fig. 6. ^7Li NMR spectra of binary and ternary mixtures.

reveals a low-field shift of the Li peak upon addition of the sulfonate-based ZI. This points to a pronounced change in the Li^+ ion coordination. A similar effect was observed by Funazukuri and coworkers upon addition of water to a binary Li-TFSI/IL mixture [19]. From the low-field shift of the ^7Li NMR peak they conclude that water replaces TFSI $^-$ anions in the first coordination shell of the Li^+ ions.

In the Raman spectra of the binary and ternary mixtures in Fig. 7, strong bands between 760 and 730 cm^{-1} are observed, which are related to the expansion and contraction of the entire TFSI $^-$ anion [20]. For comparison, we show also the Raman spectra in this wavenumber range for neat BMP-TFSI and for neat Li-TFSI. For neat BMP-TFSI, the band is located at 742 cm^{-1} . Due to the relatively weak interaction between the TFSI $^-$ anions and the BMP $^+$ cations, this band is often referred to as the “free” TFSI $^-$ anion band [7,21,22]. The stronger interaction of the TFSI $^-$ anions with Li^+ ions in Li-TFSI leads to a shift of the band to 748 cm^{-1} . In the Raman spectra of the binary mixture, both bands are detectable, pointing the coordination of TFSI $^-$ anions to both Li^+ cations and BMP $^+$ cations. In contrast, in the ternary mixtures with high ZI contents, a band at 742 cm^{-1} is detectable, but no band at 748 cm^{-1} . This provides strong indication that in the ternary mixture, the TFSI $^-$ anions are mainly coordinated to BMP $^+$ cations (“free” TFSI $^-$ anions) and do not interact strongly with Li^+ cations.


 Fig. 7. Raman spectra of binary and ternary mixtures in a wavenumber range from 725 cm^{-1} to 760 cm^{-1} . The Raman bands are related to the expansion and contraction of the TFSI $^-$ anions.

Since the ratio of the diffusion coefficients $D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}}/D_{\text{Li}}^{\text{NMR}}$ is very similar at 60°C and at 90°C , we do not expect strong changes in the TFSI coordination with temperature.

4. Discussion

In the following, we analyse the relation between the conductivity and viscosity data in a modified Walden plot. In the case of our mixtures, this plot is based on the combination of the Nernst–Einstein equation

$$\sigma = \frac{c_{\text{salt}} \cdot N_A \cdot e^2}{k_B \cdot T \cdot H_R} \cdot [(1-x) \cdot D_{\text{BMP}} + x \cdot D_{\text{Li}} + D_{\text{TFSI}}] \quad (4)$$

with the Stokes–Einstein equation:

$$D_i = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i} \quad (5)$$

Here, D_i and r_i denote the diffusion coefficients and the hydrodynamic radius, respectively, of the ionic species i . H_R stands for the Haven ratio accounting for cross correlations between the movements of different ions [23], while the other symbols have their usual meaning.

The molar conductivity of the mixtures, Λ is then given by:

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c_{\text{salt}}} = \frac{N_A \cdot e^2}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot H_R} \cdot \left[(1-x) \cdot \frac{1}{r_{\text{BMP}^+}} + x \cdot \frac{1}{r_{\text{Li}^+}} + \frac{1}{r_{\text{TFSI}^-}} \right] \quad (6)$$

$\approx \frac{1}{r_{\text{eff}}}$

This equation predicts that the molar conductivity Λ is proportional to the inverse viscosity η^{-1} and can be used to plot a reference line in the Walden plot, which is then compared to the experimental data.

Here we note that the typical reference line in Walden plots is the so-called “KCl line”. However, the physical meaning of this reference line is questionable, since, as already discussed in the literature [24–27], it is based exclusively on a single conductivity and viscosity measurement on a 1 M aqueous KCl solution at 25°C and on drawing a line with a slope of unity across this single data point. Temperature-dependent measurements on KCl solution reveal, however, that the experimental data do not exhibit a slope of unity in a Walden plot [24]. Consequently we will use instead a reference line which is based on Eq. (6). To this end, we approximate the hydrodynamic radii of the ions by their van-der-Waals radii:

$$r_i \approx r_{\text{vdW}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{\text{vdW}}}{4\pi}} \quad (7)$$

The van-der-Waals volumes for BMP $^+$ and TFSI $^-$ were taken from references [28,29], while the radius of a “naked” Li^+ ion was taken from crystallographic data [29]. Thus, we have a well-defined definition of a reference line, which takes into account the stoichiometry of our mixtures and the different sizes of the ions in our mixtures. The position of the reference line in the Walden plot depends exclusively on the value of the Haven ratio. Consequently, deviations of the experimental data from this reference line should be caused by violations of the validity of the Stokes–Einstein Eq. (5).

In order to have a reference line, which can be compared to the data of all liquid mixtures, we prepare a modified Walden plot by multiplying the viscosity data of our mixtures by the effective radius r_{eff} , which is defined in Eq. (6). Thus, we plot $\log \Lambda$ vs. $-\log(\eta \cdot r_{\text{eff}})$ as shown in Fig. 8. The Haven ratio of liquid electrolytes is typically in a range from 1.5 to 2.0 [6]. Therefore, in Fig. 8, we have plotted two reference lines, one for $H_R = 1.5$ and one for $H_R = 2.0$.

At high temperatures, the experimental data are quite close to these reference lines, while the data for the neat ionic liquid BMP-TFSI and for the two ternary mixtures with the highest amount of ZI are significantly above the reference line at lower temperatures. Thus, the slope of the

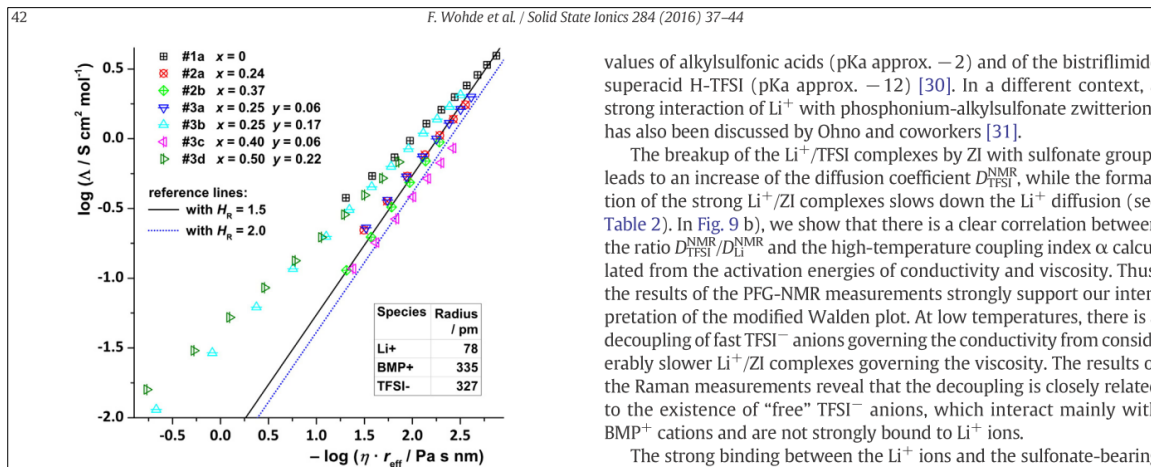


Fig. 8. Modified Walden plot of molar conductivity and viscosity data, including two reference lines defined by Eq. (6) for Haven ratios of 1.5 and 2.0.

experimental data in the Walden plot is below unity. This indicates that at high temperatures, the mixtures behave, to a good approximation, like simple liquids. Deviations from the Stokes–Einstein relation are small, and all ions move on the same time scale. At lower temperatures, the molar conductivity of the mixtures is higher than expected from the Nernst–Einstein and Stokes–Einstein relations, which points to a dynamic decoupling of faster ionic species governing the conductivity from slower ionic species governing the viscosity. This decoupling phenomenon is strongest for the neat ionic liquid BMP–TFSI and for the two ternary mixtures with the highest amount of ZI. It is important to note that in the ternary mixtures, the decoupling phenomenon is also directly evidenced by the ratio $D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}}/D_{\text{Li}}^{\text{NMR}}$. In Fig. 9 a), we show that $D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}}/D_{\text{Li}}^{\text{NMR}}$ increases strongly with increasing concentration of the ZI in the mixtures. This suggests that the addition of the ZI leads to a breakup of Li–TFSI complexes existing in the binary BMP–TFSI/Li–TFSI mixtures and to the formation of strong Li⁺/ZI complexes. It is plausible that the Coulomb interaction of a Li⁺ ion is stronger with an sulfonate anionic group displaying a charge of minus one delocalized over three oxygen atoms than with a TFSI⁻ anion with the same charge delocalized over four oxygen and one nitrogen atom and two electron withdrawing trifluoromethyl groups. This difference in the anion interaction with hard cations, such as Li⁺ and H⁺, manifests also in the different pKa-

values of alkylsulfonic acids (pKa approx. –2) and of the bistriflimide superacid H–TFSI (pKa approx. –12) [30]. In a different context, a strong interaction of Li⁺ with phosphonium-alkylsulfonate zwitterions has also been discussed by Ohno and coworkers [31].

The breakup of the Li⁺/TFSI complexes by ZI with sulfonate groups leads to an increase of the diffusion coefficient $D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}}$, while the formation of the strong Li⁺/ZI complexes slows down the Li⁺ diffusion (see Table 2). In Fig. 9 b), we show that there is a clear correlation between the ratio $D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}}/D_{\text{Li}}^{\text{NMR}}$ and the high-temperature coupling index α calculated from the activation energies of conductivity and viscosity. Thus, the results of the PFG–NMR measurements strongly support our interpretation of the modified Walden plot. At low temperatures, there is a decoupling of fast TFSI⁻ anions governing the conductivity from considerably slower Li⁺/ZI complexes governing the viscosity. The results of the Raman measurements reveal that the decoupling is closely related to the existence of “free” TFSI⁻ anions, which interact mainly with BMP⁺ cations and are not strongly bound to Li⁺ ions.

The strong binding between the Li⁺ ions and the sulfonate-bearing ZIs does not only exert a strong influence on the ion transport properties of the ternary mixtures, but also on the electrochemical properties in a lithium battery cell. The cyclic voltammograms of the binary mixtures BMP–TFSI/Li–TFSI indicate a reversible reduction and reoxidation of Li⁺ ions at potentials around 0 V vs. Li⁺/Li. In the ternary mixtures with high ZI contents, there is a reduction peak below 0 V vs. Li⁺/Li, but no reoxidation peak. This is most likely due to a strong thermodynamic stabilization of the Li⁺ ions in the ternary mixtures by the formation of stable Li⁺/ZI complexes. This thermodynamic stabilization of the Li⁺ ions shifts the reduction potential into cathodic direction, so that around 0 V, an irreversible reductive decomposition of the mixtures take place instead of a reversible Li⁺ reduction.

Thus, we state that although the addition of the ZI ions leads to a suppression of crystallization phenomena in the mixtures (see Subsection 3.1), the overall electrochemical properties of the mixtures for battery applications are not improved by the addition of ZI bearing a sulfonate group. For this type of application, liquid electrolytes with high Li⁺ transference numbers and the possibility of reversible Li reduction/reoxidation around 0 V vs. Li⁺/Li are needed. Our results show that both properties are negatively affected by sulfonate-based ZI. Thus, we suggest to test other types of ZI, which bind less strongly to Li⁺ ions.

5. Conclusions

We have studied the thermodynamic properties, the ion transport behaviour, the chemical environment of Li⁺ and TFSI⁻ ions, as well as

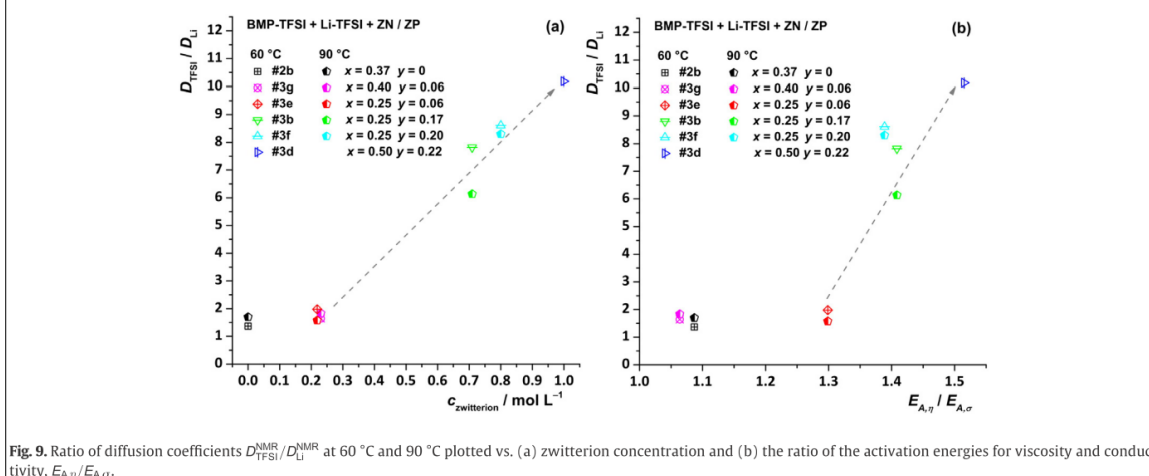


Fig. 9. Ratio of diffusion coefficients $D_{\text{TFSI}}^{\text{NMR}}/D_{\text{Li}}^{\text{NMR}}$ at 60 °C and 90 °C plotted vs. (a) zwitterion concentration and (b) the ratio of the activation energies for viscosity and conductivity, $E_{A,\eta}/E_{A,\sigma}$.

the electrochemical properties of ternary electrolyte mixtures BMP-TFSI/Li-TFSI/ZI. DSC measurements show that the addition of ZI suppresses the crystallization of the mixtures. The conductivity and viscosity data were analysed in a modified Walden plot with a newly defined reference line. The comparison between the experimental data and the reference line indicates a dynamic decoupling between faster and slower ions at lower temperatures, which becomes stronger with increasing amount of ZIs. The results of PFG-NMR measurements show that fast TFSI[−] anions decouple from considerably slower Li⁺/ZI complexes. Thus, the faster TFSI[−] anions govern the conductivity, while the slower Li⁺/ZI complexes govern the viscosity. This leads to deviations from the predictions of the Stokes–Einstein relation (which is the basis of the reference line) at lower temperatures. This interpretation is supported by the results of Raman measurements providing strong indication that in the ternary mixtures with high ZI contents, the TFSI[−] anions are mainly coordinated to BMP⁺ cations and not to Li⁺ cations (“free” TFSI[−] anions).

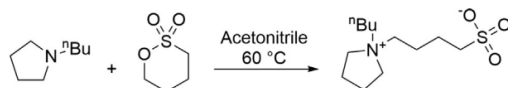
The strong binding in the Li⁺/ZI complexes leads to a thermodynamic stabilization of the Li⁺ ions in the mixtures, which results in a cathodic shift of the Li⁺/Li reduction potential. This prevents a reversible Li⁺ reduction/reoxidation, so that instead irreversible reductive decomposition processes take place. Thus, the overall electrochemical properties of IL/Li salt mixtures for battery applications are not improved by the addition of the ZIs bearing a sulfonate group. Consequently, other types of ZI with negative groups binding less strongly to Li⁺ ions should be tested in the future.

Acknowledgements

This work was financially supported by the State of Hesse, Germany (Fund for refinement and application of patents at public academic institutions) and by the NRW Graduate School of Chemistry.

Appendix A. Synthesis and characterization

A.1. 1-(1-Butylpyrrolidinium)butane-4-sulfonate betaine (ZN)



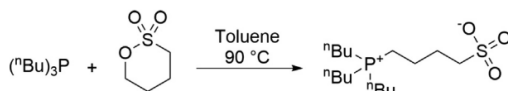
Elementary analysis: (C₁₂H₂₅NO₃S, 263.40 g/mol) found (calc.): C: 54.6% (54.7%), H: 9.5% (9.6%), N: 5.4% (5.3%), S: 11.85% (12.2%).

IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2968 w (CH), 2868 w (CH), 2069 m, 1976 vs, 1820 w, 1261 m, 1035 m (SO), 800 m.

¹H NMR (d²-H₂O, 500.1 MHz): δ = 0.93 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.35 (sxt, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH₂CH₃), 1.68–1.93 (m, 6H, 3 × CH₂CH₂CH₂), 2.17 (s, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂), 2.92 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH₂CH₂SO₃), 3.24–3.26 (m, 4H, ⁺NCH₂CH₂), 3.52 (m, 4H, ⁺NCH₂CH₂) ppm.

¹³C NMR (d²-H₂O, 126 MHz): δ = 12.8 (s, 1C, CH₂CH₃), 19.2 (s, 1C, CH₂CH₃), 21.3 (s, 1C, CH₂), 21.5 (s, 3C, 3 × CH₂), 24.6 (s, 1C, CH₂), 50.0 (s, 1C, CH₂CH₂SO₃), 59.0 (s, 1C, NCH₂CH₂), 59.6 (s, 1C, ⁺NCH₂CH₂), 92.9 (s, 2C, 2 × NCH₂) ppm.

A.2. 1-(Tri-*n*-butylphosphonium)butane-4-sulfonate betaine (ZP)



Elementary analysis: (C₁₆H₃₅O₃PS, 338.49 g/mol) found (calc.): C: 56.25% (56.8%), H: 10.4% (10.4%), S: 9.3% (9.5%).

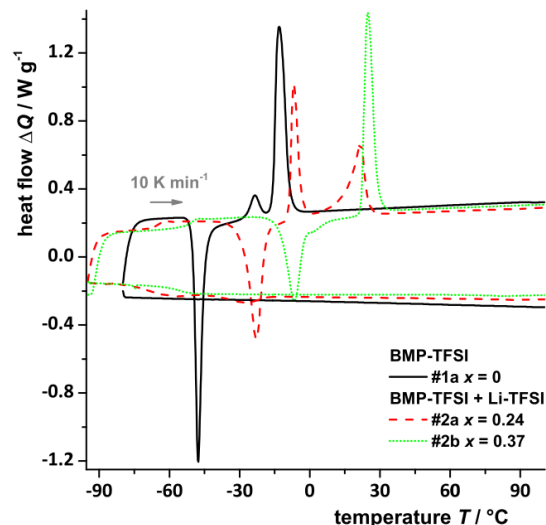


Fig. B.1. DSC heat flow (heating/cooling rate: ± 10 K/min) for BMP-TFSI and for binary mixtures.

IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2957 m (CH), 2931 m (CH), 2869 m (CH), 1463 m, 1409 w, 1379 w, 1350 w, 1291 w, 1186 vs, 1099 w, 1035 s (SO), 966 w, 907 m, 821 m, 783 m, 752 m, 719 m, 536 s, 522 s, 505 w, 500 s.

¹H NMR (d²-H₂O, 500.1 MHz): δ = 0.87 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 9H, 3 × CH₂CH₃), 1.35–1.60 (m, 12H, CH₂), 1.69 (m, 2H, CH₂), 1.84 (m, 2H, CH₂), 2.10–2.20 (m, 8H, 4 × PCH₂CH₂), 2.89 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, CH₂CH₂SO₃) ppm.

¹³C NMR (d²-H₂O, 126 MHz): δ = 12.5 (s, 3 × CH₃), 17.7 (d, ¹J_{CP} = 48.4 Hz, 3 × CH₂), 17.8 (d, ¹J_{CP} = 49.0 Hz, CH₂), 19.7 (s, 1 × CH₂), 22.7 (d, ³J_{CP} = 4.4 Hz, 3 × CH₂), 23.3 (d, ²J_{CP} = 15.4 Hz, 3 × CH₂), 25.2 (d, ²J_{CP} = 15.4 Hz, CH₂), 49.9 (s, CH₂SO₃) ppm.

Appendix B. Heat capacity

B.1. BMP-TFSI and binary mixtures

The neat ionic liquid BMP-TFSI (black curve) and the binary mixtures (dashed-red and dotted-green curves) reveal a distinct cold crystallization behaviour below -10 °C and -30 °C, respectively, see Fig. B.1.

Appendix C. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2015.11.017>.

References

- [1] F. Endres, D. MacFarlane, A. Abbott, Electrodeposition from Ionic Liquids, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, KGaA, 2008 <http://dx.doi.org/10.1002/9783527622917>.
- [2] H. Ohno, Electrochemical Aspects of Ionic Liquids, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011 <http://dx.doi.org/10.1002/9781118003350>.
- [3] M. Gorlov, L. Klöo, Dalton Trans. (2008) 2655–2666, <http://dx.doi.org/10.1039/b716419j>.
- [4] P.C. Howlett, T. Khoo, G. Mooketsi, J. Efthimiadis, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, Electrochim. Acta 55 (2010) 2377–2383, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.080>.
- [5] A.A.J. Torriero, M.J.A. Shiddiky, Electrochemical Properties and Applications of Ionic Liquids, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2011.
- [6] T. Frömling, M. Kunze, M. Schönhoff, J. Sundermeyer, B. Roling, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 12985–12990, <http://dx.doi.org/10.1021/jp804097j>.

- [7] J. Pitawala, A. Martinelli, P. Johansson, P. Jacobsson, A. Matic, J. Non-Cryst. Solids 407 (2015) 318–323, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.08.043>.
- [8] V. Lesch, S. Jeremias, A. Moretti, S. Passerini, A. Heuer, O. Borodin, J. Phys. Chem. B 8 (2014) 7367–7375, <http://dx.doi.org/10.1021/jp501075g>.
- [9] F. Castiglione, A. Famulari, G. Raos, S.V. Meille, A. Mele, G.B. Appetecchi, et al., J. Phys. Chem. B 118 (2014) 13679–13688, <http://dx.doi.org/10.1021/jp509387r>.
- [10] P.M. Bayley, G.H. Lane, N.M. Rocher, B.R. Clare, A.S. Best, D.R. MacFarlane, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 7202–7208, <http://dx.doi.org/10.1039/b902200g>.
- [11] H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, Electrochim. Acta 48 (2003) 2079–2083, [http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686\(03\)00188-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686(03)00188-9).
- [12] A. Narita, W. Shibayama, K. Sakamoto, T. Mizumo, N. Matsumi, H. Ohno, Chem. Commun. (Camb.) (2006) 1926–1928, <http://dx.doi.org/10.1039/b517019b>.
- [13] A. Narita, W. Shibayama, H. Ohno, J. Mater. Chem. 16 (2006) 1475–1482, <http://dx.doi.org/10.1039/b515287a>.
- [14] N. Byrne, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, Adv. Mater. 17 (2005) 2497–2501, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200500595>.
- [15] J. Wallauer, M. Druschler, B. Huber, B. Roling, Zeitschrift Für Naturforsch. B. 68 (2013) 1143–1153, <http://dx.doi.org/10.5560/znb.2013-3153>.
- [16] M. Kunze, Y. Karatas, H.-D. Wiemhöfer, H. Eckert, M. Schönhoff, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 6844–6851, <http://dx.doi.org/10.1039/b925840j>.
- [17] I. Sun, Y. Lin, B. Chen, C. Kuo, C. Chen, S. Su, et al., Int. J. Electrochem. Sci. 7 (2012) 7206–7224.
- [18] W. Schirmacher, G. Ruocco, V. Mazzone, Phys. Rev. Lett. 115 (2015) 015901, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.015901>.
- [19] T. Umecky, T. Takamuku, T. Matsumoto, E. Kawai, M. Takagi, T. Funazukuri, J. Phys. Chem. B 117 (2013) 16219–16226, <http://dx.doi.org/10.1021/jp409324k>.
- [20] Q. Zhou, P.D. Boyle, L. Malpezzi, A. Mele, J.-H. Shin, S. Passerini, et al., Chem. Mater. 23 (2011) 4331–4337, <http://dx.doi.org/10.1021/cm049942j>.
- [21] A. Balducci, R.-S. Kühnel, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 5742–5748, <http://dx.doi.org/10.1021/jp5005264>.
- [22] A. Lahiri, T.J. Schubert, B. Iliev, F. Endres, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 11161–11164, <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP01337B>.
- [23] N.A. Stolwijk, S. Obeidi, Electrochim. Acta 54 (2009) 1645–1653, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.051>.
- [24] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, H.J. Gores, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 1784–1788, <http://dx.doi.org/10.1021/jc900878j>.
- [25] D.R. MacFarlane, M. Forsyth, E.I. Izgorodina, A.P. Abbott, G. Annat, K. Fraser, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 4962–4967, <http://dx.doi.org/10.1039/b900201d>.
- [26] H. Liu, E. Maginn, ChemPhysChem 13 (2012) 1701–1707, <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201200016>.
- [27] W. Xu, E.I. Cooper, C.A. Angell, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 6170–6178, <http://dx.doi.org/10.1021/jp0275894>.
- [28] W. Beichel, P. Eiden, I. Krossing, ChemPhysChem 14 (2013) 3221–3226, <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201300659>.
- [29] H.D.B. Jenkins, H.K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, Inorg. Chem. 38 (1999) 3609–3620, <http://dx.doi.org/10.1021/ic9812961>.
- [30] J.F. Kögel, T. Linder, F.G. Schröder, J. Sundermeyer, S.K. Goll, D. Himmel, et al., Chem. Eur. J. 21 (2015) 5769–5782, <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201405391>.
- [31] S. Taguchi, T. Ichikawa, T. Kato, H. Ohno, Chem. Commun. 48 (2012) 5271–5273, <http://dx.doi.org/10.1039/c2cc31074k>.

10.2 Manuskript #2

Li⁺ Transference Numbers in Liquid Electrolytes obtained by Very-low-frequency Impedance Spectroscopy at variable Electrode Distances

F. Wohde*, M. Balabajew, and B. Roling

*Department of Chemistry, University of Marburg,
Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg, Germany*

* Corresponding author. E-mail address: wohdefa@staff.uni-marburg.de (F. Wohde)

Abstract

The Li⁺ transference numbers of three different liquid electrolytes for Li-ion batteries were measured in a symmetrical Li | electrolyte | Li cell by means of very-low-frequency impedance spectroscopy (VLF-IS). The electrolytes were: (i) The standard battery electrolyte LP30; (ii) an equimolar mixture of tetraglyme (G4) and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Li-TFSI); (iii) Li-TFSI dissolved in the ionic liquid 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMP-TFSI). We found that the Li⁺ transference numbers of the two electrolytes LP30 and G4 / Li-TFSI are much smaller than the Li⁺ transport numbers $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ obtained from pulsed-field gradient NMR measurements. On the other hand, in the case of BMP-TFSI / Li-TFSI, the values for $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ and $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ are more similar. In order to rationalize the large differences between $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ and $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ found for LP30 and G4 / Li-TFSI, we combined the Onsager reciprocal relations with linear response theory, and we derived expressions for $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$, which take into account all correlations between ionic movements in the electrolyte. Thereby, we show that $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ can be much considerably smaller than $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$, if strong directional correlations exist between the movements of cations and anions. Finally, we discuss differences in Li⁺ transference numbers obtained by VLF-IS and by potentiostatic polarization measurements.

Keywords

Transference Number, Transport Number, Very-low-frequency Impedance Spectroscopy, Warburg-short, Diffusion, PFG-NMR, Potentiostatic Polarization

1. Introduction

Liquid electrolytes based on carbonates, glymes or ionic liquids (IL) are of considerable interest for various applications in electrochemistry, *e.g.* for electrodeposition ¹, for corrosion inhibition ², for supercapacitors ³, for dye-sensitized solar cells ⁴ and for lithium-ion batteries ⁵. In the case of lithium-ion batteries, the transport properties of the Li⁺ ions under

the influence of electric potential gradients and concentration gradients play an important role for the battery performance.[6] In order to assess these transport properties, transport numbers and transference numbers of Li^+ ions have been measured by means of different experimental techniques.^{6–10} By using pulsed field-gradient NMR measurements (PFG-NMR), the averaged self-diffusion coefficient of the Li^+ ions and of the other ionic species in an electrolyte were determined. Due to the fast molecular exchange in liquids, these diffusion coefficients are weighted averages over single ions, ion pairs and clusters, in which the particular ion is contained. These self-diffusion coefficients were then used to calculate transport numbers. For instance, in the case of the standard Li-ion battery electrolytes containing Li^+ cations and PF_6^- anions dissolved in organic carbonates, the Li^+ transport number can be written as: $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = D_{\text{Li}^+} / (D_{\text{Li}^+} + D_{\text{PF}_6^-})$ with D_{Li^+} and $D_{\text{PF}_6^-}$ denoting the averaged self-diffusion coefficients of Li^+ ions and PF_6^- anions, respectively.¹¹ On the other hand, the transference number of an ion species is defined as the fraction of the total ionic current I_{total} carried by the respective ionic species. Thus, in the case of Li^+ ions, we have $t_{\text{Li}^+} = I_{\text{Li}^+} / I_{\text{total}}$ with I_{Li^+} standing for the current carried by the Li^+ ions. In general, the transport number $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ and the transference number t_{Li^+} are not identical.^{9,12}

One common method for obtaining information about Li^+ transference numbers are potentiostatic polarization (PP) experiments. In this method, the electrolyte is placed between two reversible Li electrodes, and the initial current carried by all ions and the stationary current carried exclusively by the Li^+ ions are measured.^{6,10,13,14} In this case, a transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ can be defined by the ratio of the two currents, if no other cell resistances are relevant. However, since Li | electrolyte interfacial resistances (e.g. due to the formation of a solid electrolyte interface) usually exert an influence on both the initial and the stationary current, the interfacial resistance has to be measured in a separate experiment by means of impedance spectroscopy. A correction with respect to the interfacial resistance then results in the transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$. In the case of standard battery electrolytes with LiPF_6 dissolved in organic carbonates, $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ values in the range between 0.3 and 0.4 have been reported, which are similar to the respective $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ values.⁶

Newman and coworkers used a Maxwell-Stefan diffusion approach to relate the currents measured in a PP experiment to a Li^+ transference number, which is defined relative to the solvent velocity.^{14,15} It was shown that for concentrated liquid electrolytes as well as for polymer electrolytes, this transference number is not identical to $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ and can become even negative. The work of Newman and coworkers demonstrated that concentration-dependent measurements of the Li^+ transference number provide valuable insights into the transport properties of non-ideal electrolytes.

Although PP measurements are a well-established method, there are two critical points when applying this method: (i) The “initial current” depends on the time interval the potentiostat takes to measure the first current data point after switching on the dc voltage V_{dc} . Consequently, the influence of different cell resistances on the “initial current” has to be checked carefully. (ii) It has to be verified that the current measured on long time scale is the stationary Li^+ ion current and is not influenced by slow processes in the cell, which are not related to Li^+ transport.

An alternative method is very-low-frequency impedance spectroscopy (VLF-IS) on a symmetrical $\text{Li} \mid \text{electrolyte} \mid \text{Li}$ cell. Transference number measurements using this method are scarce.^{16–18} When the frequency range extends from MHz to mHz or sub-mHz, different contributions to the cell impedance, such as the total electrolyte resistance, $\text{Li} \mid \text{electrolyte}$ interfacial impedances and the Li^+ diffusion impedance can be clearly distinguished. The low-frequency limit has to be chosen in a way that the Li^+ diffusion impedance, caused by the formation of a diffusion layer across the entire bulk of the electrolyte, can be determined in a reliable fashion. If slow processes in the cell take place causing instationary currents, this can be easily detected via a Kramers-Kronig check of the impedance spectra.^{19–21}

In order to apply VLF-IS to different liquid Li^+ electrolytes, we have constructed a novel sample cell, which allows for a very precise control of the distance between the two Li electrodes without using a separator. Consequently, our values for the transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ are not influenced by the porous structure of a separator. For each electrolyte, impedance spectra were taken at different electrode distances in order to verify that the low-frequency diffusion impedance shows the correct dependence on the electrolyte thickness. The electrode distances were typically chosen between 100 μm and 1 mm.

The method was applied to three different electrolytes: (i) The standard battery electrolyte LP30 with 1 mol/L Li-PF_6 dissolved in EC/DMC (1:1 wt.-%). (ii) An equimolar mixture of tetraglyme (G4) and the lithium salt lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Li-TFSI). This type of electrolyte was extensively studied by Watanabe and coworkers^{7,22,23} and was called “solvate ionic liquid”. (iii) A binary mixture of the ionic liquid 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BMP-TFSI) and the Li salt Li-TFSI. The Li^+ transport numbers of these electrolytes are well established: (i) $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.39 - 0.47$ ^{24–26}, (ii) $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.52$ ²², and (iii) $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.13$ ²⁷.

Here we report that in the case of the electrolyte (i) and (ii), the transference numbers $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ are much smaller than the transport numbers $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$, while more similar values for $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ and $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ are observed for electrolyte (iii). In order to ration-

alize the strong discrepancies between $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ and $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ for electrolytes (i) and (ii) we combine the Onsager reciprocal relations for ion diffusion and migration with linear response theory, and we derive a general expression for $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$, which takes into account all correlations between the ionic movements. We show that $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ can be considerably smaller than $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$, if strong Li^+ -anion interactions lead to preferential movements of cations and anions into the same direction.

2. Experimental

2.1 Li^+ Electrolytes

The chemical structures of the Li^+ electrolytes investigated in this work are sketched in Fig. 1. LP30 was purchased from Merck, consisting of 1 mol/L LiPF_6 in a mixture of ethylene carbonate/dimethyl carbonate (1:1 wt.-% EC/DMC). Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (Li-TFSI) and tetraglyme (G4) were purchased from Sigma-Aldrich (> 99.0%). 1-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide (BMP-TFSI) was purchased from IoLiTec (Ionic Liquids Technologies) in high purity (99.5%). All chemicals, except LP30 and pure G4, were dried in high vacuum and at moderate temperatures (10^{-6} mbar; 80–100 °C) for at least 24 h. Prior to use of G4, the solvent was flushed with dry argon, degassed carefully in vacuum, and dried with a molecular sieve (3 Å).

The electrolytes G4 / Li-TFSI and BMP-TFSI / Li-TFSI were prepared by heating G4 and BMP-TFSI, respectively, up to 100 °C, dissolving Li-TFSI, and stirring for 24–48 h, until a homogeneous mixture was obtained. All preparation steps were carried out inside an Ar-filled glovebox (Unilab LMF from MBraun) with H_2O and O_2 content below 1 ppm. Subsequently, the drying in vacuum (10^{-6} mbar; 80–100 °C) was done for the mixture G4 / Li-TFSI. According to our experience²⁸, the residual water content of mixtures prepared in this way is below 20–25 ppm, the detection limit of the Karl-Fischer titration. The mixtures were then stored within this glovebox.

The compositions of all mixtures are written as follows:

$$(1-x) \cdot \text{Li-PF}_6 + x \cdot \text{EC/DMC}$$

$$(1-x) \cdot \text{Li-TFSI} + x \cdot \text{G4}$$

$$(1-x) \cdot \text{Li-TFSI} + x \cdot \text{BMP-TFSI}$$

The stoichiometric coefficients x are given in Tab. 1 Taking into account the density of the mixtures, ρ , the Li salt concentrations in the solvents G4, EC/DMC and BMP-TFSI are given by:

$$c_{\text{Li salt}} = \frac{(1-x) \cdot \rho}{(1-x) \cdot M_{\text{Li salt}} + x \cdot M_{\text{solvent}}} \quad (1)$$

2.2 Ionic Conductivity

Ionic conductivity measurements on all electrolytes were carried out by means of a closed TSC 1600 liquid sample cell (rhd instruments). A two-electrode setup was used with polished platinum working and counter electrodes. The sample cell was filled with about 0.1 mL electrolyte and thermostated in a range from $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ for G4 / Li-TFSI and BMP-TFSI / Li-TFSI and in a range from $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ for LP30 by means of a Eurotherm 2416 temperature controller. The accuracy of the temperature was $\pm 0.1\text{ K}$. Impedance measurements were carried out using an Alpha-A impedance analyzer (Novocontrol Technologies) equipped with a POT/GAL 30V 2A interface. The impedance spectra were taken in a frequency range from 1 MHz to 1 Hz with an ac voltage amplitude of $10\text{ mV}_{\text{rms}}$. The cell constant was determined by means of a 0.1 mol/L KCl standard solution from HANNA Instruments ($K_{\text{cell}} = 55.3\text{ cm}^{-1}$). The software WinDETA was used for controlling the experiments. The fitting of impedance spectra was carried out by means of the RelaxIS software (rhd instruments) using an equivalent circuit with a resistance representing the bulk ion transport in series with a constant phase element (CPE) representing electrode polarization.

2.3 Very-low-frequency Impedance

For the very-low-frequency impedance measurements, a novel sample cell was constructed, see Fig. 2. Herein, the distance d between two flattened Li metal electrodes could be adjusted from electrical contact up to 6 mm. The electrode distance was typically chosen between $100\text{ }\mu\text{m}$ and 1 mm with an accuracy of about $10\text{ }\mu\text{m}$. The precise distance control was verified by measuring the capacitance of the empty cell before filling in the electrolyte. The VLF-IS measurements were carried out in a frequency range from 1 MHz to 0.1 mHz by using an Alpha-A impedance Analyzer (Novocontrol Technologies) equipped with a ZG2 interface and a Quatro Cryosystem ($\pm 0.1\text{ K}$). The ac amplitude was set to $1\text{--}2\text{ mV}_{\text{rms}}$. This very small amplitude was used to ensure a linear response as well as very small concentration gradients in order to avoid convection effects. The software WinDETA was used for controlling the experiments.

After filling the cell with the electrolyte, impedance spectra in an intermediate frequency range from 1 MHz to about 0.1 Hz were taken continuously in order to monitor the Li | electrolyte interfacial impedance. Typically after 24–48 h, the interfacial impedance became constant, so that the VLF-IS measurement could be started.

The fitting of the impedance spectra was done by means of the RelaxIS software (rhd instruments) using the equivalent circuit shown in Fig. 3. Here, L represents the cable inductances, while R_{bulk} is the bulk ion transport resistance. The two serial $R \parallel \text{CPE}$ elements represent the interfacial impedances. The overall interfacial resistance $R_{\text{interface}}$ is given by the sum of the charge transfer resistance R_{CT} and the solid electrolyte interphase (SEI) resistance R_{SEI} . A Warburg-short ele-

ment W_s represents the diffusion impedance caused by the formation of a diffusion layer across the bulk of the electrolyte:

$$\hat{Z}_{W_s}(\omega) = R_{\text{diffusion}} \cdot \frac{\tanh[(j \cdot \omega \cdot \tau)^\alpha]}{(j \cdot \omega \cdot \tau)^\alpha} \quad (2)$$

Here, $R_{\text{diffusion}}$ denotes the diffusion resistance, ω denotes the angular frequency, j the imaginary unit, τ a characteristic time for establishing stationary diffusion profiles across the electrolyte, while α is a characteristic exponent. In the ideal case with $\alpha = 0.5$, the time τ can be written as

$$\tau = \frac{d^2}{4 \cdot D_{\text{salt}}} \quad (3)$$

with D_{salt} denoting the salt diffusion coefficient.^{29,30}

3. Results

3.1 Conductivity measurements

Results for the total ionic conductivity of all electrolytes are shown in an Arrhenius plot in Fig. 4. LP30 exhibits the highest ionic conductivity, while the binary mixture BMP-TFSI / Li-TFSI exhibits the lowest conductivity.

3.2 Very-low-frequency impedance spectra

After taking a very-low-frequency impedance spectrum in a symmetrical Li | electrolyte | Li cell configuration, a Kramers-Kronig transformation test was carried out. For this test, the software Lin-KK (KIT) was used.^{19,21} This software transforms the measured real part of the impedance into the imaginary part and vice versa, and compares the calculated data to the measured data. Residuals are defined as the relative deviation between the calculated Kramers-Kronig impedances $\hat{Z}_{\text{KK}}(\omega)$ and the measured impedances $\hat{Z}(\omega)$:

$$\Delta_{\text{Re}}(\omega) = \frac{Z'_{\text{KK}}(\omega) - Z'(\omega)}{|Z_{\text{KK}}(\omega)|} \quad (4)$$

$$\Delta_{\text{Im}}(\omega) = \frac{Z''_{\text{KK}}(\omega) - Z''(\omega)}{|Z_{\text{KK}}(\omega)|} \quad (5)$$

Fig. 5 a) shows a comparison of the measured with the calculated Z'' data in a Nyquist plot. The good agreement shows that instationarities in the cell during the recording of the VLF impedance spectrum were negligible. In Fig. 5 b), the re-

siduals are plotted versus frequency. The deviations are below 1% in the frequency range from 1 MHz down to 0.109 mHz.

The electrode distance d was calculated from the bulk resistance R_{bulk} obtained from the fit of the VLF-IS and from the specific ionic conductivity σ determined independently (Section 3.1). Fig. 6 a) shows a representative VLF impedance spectrum obtained for the G4 / Li-TFSI electrolyte at different electrode distances between 130 μm and 330 μm . A high-frequency semicircle due to interfacial impedances (SEI and charge transfer) and a low-frequency diffusion impedance are clearly detectable. In Fig. 6 b), we plot the resistances $R_{\text{interface}}$ and $R_{\text{diffusion}}$ versus the electrode distance d . While $R_{\text{interface}}$ is independent of d , the diffusion resistance $R_{\text{diffusion}}$ shows the expected linear dependence on d . Fig. 6 c) proves that the time τ shows a quadratic dependence on d , as expected from Eq. (3). The values obtained for R_{bulk} and $R_{\text{diffusion}}$ were then used to calculate the transference number of the Li^+ ions, $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$, according to:

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{current}} = \frac{R_{\text{bulk}}}{R_{\text{bulk}} + R_{\text{diffusion}}} \quad (6)$$

The justification for using this equation will be given in the discussion section.

In the case of G4 / Li-TFSI, we obtain a value of $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}} = 0.025$, which is much lower than the transport number $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.52$. In Tab. 2, we compare $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ and $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ for all electrolytes. In the case of LP30, the transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ is in the range of 0.05–0.07, while the transport number $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ is in the range of 0.4. In the case of the IL-based electrolyte BMP-TFSI / Li-TFSI, the transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ is in the range of 0.05–0.06, which is only a factor of about 2.5 lower than the transport number $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.13$. Thus, we state that in particular for the two electrolytes G4 / Li-TFSI and LP30, there is a strong difference between the transference number and the transport number of the Li^+ ions.

4. Discussion

4.1 Combination of Onsager Reciprocal Relations with Linear Response Theory for calculating Ion Fluxes and Li^+ Transference Numbers

In the following, we use the Onsager reciprocal relations for calculating the ion fluxes in an electrolyte with only two types of univalent mobile ions in a neutral solvent. We assume that the driving forces for the ion fluxes are the electro-

chemical potential gradients of the cations, $d\tilde{\mu}_+ / dx$, and of the anions, $d\tilde{\mu}_- / dx$. In this case, the molar flux of the cations, J_+ , and of the anions, J_- , can be written as:

$$J_+ = - \left(\frac{\sigma_{++}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} \right) \quad (7)$$

$$J_- = - \left(\frac{\sigma_{--}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} + \frac{\sigma_{-+}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} \right) \quad (8)$$

Here, σ_{++} , σ_{--} and σ_{+-} are transport coefficients, while F denotes the Faraday constant.

The driving forces $d\tilde{\mu}_i / dx$ are given by:

$$\frac{d\tilde{\mu}_i}{dx} = z_i F \cdot \frac{d\varphi}{dx} + RT \cdot \frac{d \ln a_i}{dx} \quad (9)$$

Here, φ is the electric potential, while z_i and a_i denote the charge number and the activity of the ionic species i , respectively. The other symbols have their usual meaning. Inserting Eq. (9) into (7) and (8) results in:

$$J_+ = - \left(\frac{\sigma_{++}}{F^2} \cdot \left[F \frac{d\varphi}{dx} + RT \cdot \frac{d \ln a_+}{dx} \right] + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \cdot \left[-F \frac{d\varphi}{dx} + RT \cdot \frac{d \ln a_-}{dx} \right] \right) \quad (10)$$

$$J_- = - \left(\frac{\sigma_{--}}{F^2} \cdot \left[-F \frac{d\varphi}{dx} + RT \cdot \frac{d \ln a_-}{dx} \right] + \frac{\sigma_{-+}}{F^2} \cdot \left[F \frac{d\varphi}{dx} + RT \cdot \frac{d \ln a_+}{dx} \right] \right) \quad (11)$$

On short time scales in a potentiostatic polarization experiment and at high frequencies in an impedance spectroscopy measurement, there are no concentration and activity gradients in the bulk of the electrolyte, so that the ion transport is exclusively due to migration. In this case, we obtain:

$$J_+ = - \left(\frac{\sigma_{++}}{F^2} \cdot F \frac{d\varphi}{dx} - \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \cdot F \frac{d\varphi}{dx} \right) = \frac{\sigma_{++} - \sigma_{+-}}{F} \cdot \left(- \frac{d\varphi}{dx} \right) = \frac{\sigma_{++} - \sigma_{+-}}{F} \cdot E_{\text{bulk}}^0 \quad (12)$$

$$J_- = - \left(- \frac{\sigma_{--}}{F^2} \cdot F \frac{d\varphi}{dx} + \frac{\sigma_{-+}}{F^2} \cdot F \frac{d\varphi}{dx} \right) = \frac{-\sigma_{--} + \sigma_{-+}}{F} \cdot \left(- \frac{d\varphi}{dx} \right) = \frac{-\sigma_{--} + \sigma_{-+}}{F} \cdot E_{\text{bulk}}^0 \quad (13)$$

with E_{bulk}^0 denoting the initial electric field in the bulk electrolyte without concentration gradients. Thus, the electric current density due to migration $j_{\text{migration}}$ is given by:

$$j_{\text{migration}} = F \cdot (J_+ - J_-) = (\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}) \cdot E_{\text{bulk}}^0 \equiv \sigma_{\text{migration}} \cdot E_{\text{bulk}}^0 \quad (14)$$

According to linear response theory^{31,32}, the bulk ion conductivity $\sigma_{\text{migration}}$ is directly related to the equilibrium dynamics of the ions in the absence of an electric field:

(15)

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{migration}} &= \frac{e^2}{6 \cdot V \cdot k_b T} \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \cdot \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^{N_+ + N_-} z_i \cdot \Delta \vec{R}_i(t) \right)^2 \\ &= \frac{e^2}{6 \cdot V \cdot k_b T} \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \cdot \frac{d}{dt} \left[\left(\sum_{i=1}^{N_+} \Delta \vec{R}_i(t) \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^{N_-} \Delta \vec{R}_j(t) \right)^2 - 2 \left(\sum_{i=1}^{N_+} \Delta \vec{R}_i(t) \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^{N_-} \Delta \vec{R}_j(t) \right) \right]\end{aligned}$$

Here, V denotes the volume of the sample, while N_+ and N_- are the numbers of cations and anions, respectively. $\Delta \vec{R}_i(t)$ and $\Delta \vec{R}_j(t)$ stand for the time-dependent displacement vectors of cation i and anion j , respectively. Comparing Eqs. (14) and (15) reveals that the transport coefficients σ_{++} and σ_{--} are given by the first and second term in squared brackets in Eq. (15). Thus, σ_{++} is influenced by correlations between the movements of different cations, while σ_{--} is influenced by correlations between the movements of different anions. The transport coefficient σ_{+-} is determined by correlations between the movements of cations and anions. In an ideal electrolyte, such correlations are absent, and $\sigma_{+-} = 0$.

In the stationary state of a potentiostatic polarization experiment and at low frequencies in an impedance spectroscopic measurement, the anions are blocked, *i.e.* $J_- = 0$. In this case, cation and anion diffusion layers extend across the bulk electrolyte. Assuming that due to electroneutrality, the concentrations and activities of the ions in these layers are identical ($c_+ = c_- \equiv c$ and $a_+ = a_- \equiv a$), it follows from Eq. (11) that

$$RT \cdot \frac{d \ln a}{dx} = \frac{\sigma_{--} - \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \cdot F \cdot \frac{d\varphi}{dx} \quad (16)$$

Consequently, the potential drop over the bulk electrolyte in the stationary state can be written as:

$$\Delta \varphi_{\text{bulk}}^{\text{ss}} = \frac{\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} - \sigma_{+-}} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \Delta \ln a = -E_{\text{bulk}}^{\text{ss}} \cdot d, \quad (17)$$

while the quasi-equilibrium potential drop over the interfaces for establishing the Li^+ ion activities at the electrodes is given by³³:

$$\Delta \varphi_{\text{Nemst}} = \frac{RT}{F} \cdot \Delta \ln a \quad (18)$$

Eqs. (17) and (18) imply that for non-ideal electrolytes with $\sigma_{+-} \neq 0$, the potential drop over the bulk and the quasi-equilibrium potential drops over interfaces are not identical. However, the sum of both potential drops is constant throughout a polarization experiment:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{bulk}}^{\text{ss}} + \Delta\varphi_{\text{Nernst}} = \left(1 + \frac{\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} - \sigma_{+-}}\right) \cdot \frac{RT}{F} \cdot \Delta \ln a = -E_{\text{bulk}}^0 \cdot d \quad (19)$$

Inserting Eqs. (16)–(18) into Eq. (10) results in the following expression for the cation current density in the stationary state (ss):

$$j_{\text{ss}} = F \cdot J_+^{\text{ss}} = \left((\sigma_{++} - \sigma_{+-}) + (\sigma_{--} - \sigma_{+-}) \cdot \frac{\sigma_{++} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \right) \cdot E_{\text{bulk}}^{\text{ss}} = \left((\sigma_{++} - \sigma_{+-}) + (\sigma_{--} - \sigma_{+-}) \cdot \frac{\sigma_{++} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{2\sigma_{--}} \right) \cdot E_{\text{bulk}}^0 \quad (17)$$

In the case of an ideal electrolyte with $\sigma_{+-} = 0$, this gives the well-known result for the current density in the stationary state, $j_{\text{ss}} = \sigma_{++} \cdot E_{\text{bulk}}^0$.³³

We now define the Li^+ transference number by:

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{current}} = \frac{j_{\text{ss}}}{j_{\text{migration}}} = \frac{\left((\sigma_{++} - \sigma_{+-}) + (\sigma_{--} - \sigma_{+-}) \cdot \frac{\sigma_{++} + \sigma_{+-}}{\sigma_{--} + \sigma_{+-}} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_{--} + \sigma_{+-}}{2\sigma_{--}} \right)}{(\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-})} = \frac{\sigma_{--} \cdot \sigma_{++} - \sigma_{+-}^2}{\sigma_{--} \cdot (\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-})} \quad (18)$$

In the case of an ideal electrolyte with $\sigma_{+-} = 0$, Eq. (18) results in:

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{current}} = \frac{\sigma_{++}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} = \frac{D_+}{D_+ + D_-} = t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}, \quad (19)$$

since the Nernst-Einstein equations $\sigma_{++} = D_+ \cdot (cF^2)/(RT)$ and $\sigma_{--} = D_- \cdot (cF^2)/(RT)$ are valid. Thus, the transference number is identical to the transport number.

From the results of an impedance spectroscopic experiment, the initial current density due to migration and the stationary current density can be obtained via the expressions: $j_{\text{migration}} = \Delta\varphi / (A \cdot R_{\text{bulk}})$ and $j_{\text{ss}} = \Delta\varphi / (A \cdot (R_{\text{bulk}} + R_{\text{diffusion}}))$, respectively, with A denoting the electrode area. This results in Eq. (6) for the calculation of the transference number from impedance data.

Here, we note that our approach based on the Onsager relations is equivalent to the Maxwell-Stefan diffusion approach used by Newman and coworkers.[15, 34–36] In fact, the Maxwell-Stefan approach is based on the inverse of the Onsager matrix. This implies, however, that the Maxwell-Stefan transport coefficients can only be related to the equilibri-

um displacement vectors of the mobile ions after performing a matrix inversion. The combination of the Onsager relations with linear response theory advocated here provides a more direct link between ionic displacements in equilibrium transport models/simulations and experimental results for the transference number. Thus, combined theoretical and experimental studies on electrolytes with different salt concentrations should lead to a better understanding of the influence of ion interactions on Li^+ transference numbers.

4.2 Application to the electrolytes G4 / Li-TFSI and LP30

As mentioned above, discrepancies between the transport number $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ and the transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ are related to the non-ideality of an electrolyte, *i.e.* to cation-cation, anion-anion and cation-anion interactions and the resulting correlations in the ionic movements. In order to analyse the influence of the non-ideality in a more quantitative fashion, we define the parameters α and β as follows:

$$\alpha \equiv \frac{\sigma_{++}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \quad \text{and} \quad (1 - \alpha) = \frac{\sigma_{--}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \quad (20)$$

$$\beta = \frac{2 \cdot \sigma_{+-}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \quad (21)$$

In the case of an ideal electrolyte, the parameter α is identical to the transport number $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ (Eq. 19). On the other hand, this is not exactly true for a non-ideal electrolyte due to correlated motions of different cations and due to correlated motions of different anions. However, if cation-cation correlations and anion-anion correlations are similar, since they are both governed by long-range Coulombic interactions, the parameter α should be rather close to the transport number $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$. The parameter β is determined by correlated movements of cations and anions. According to Eq. (15), preferential movements of cations and anions into the same direction, which are expected due to attractive Coulomb interactions, lead to positive values of σ_{+-} and β .

Combining Eqs. (18), (20) and (21) results in the following expression for the Li^+ transference number:

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{current}} = \frac{\beta^2 - 4 \cdot \alpha + 4 \cdot \alpha^2}{4 \cdot (1 - \alpha) \cdot (\beta - 1)} \quad (22)$$

In order to analyse this expression for the two electrolytes G4 / Li-TFSI and LP30, we make the assumption that $\alpha = t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$. Thus in Fig. 7, we plot $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ versus β for $\alpha = 0.52$ (G4 / Li-TFSI) and for $\alpha = 0.40$ (LP30). In principle, β can vary between 0 and 1. According to Eqs. (14) and (21), β values larger than unity would imply negative values for

$\sigma_{\text{migration}}$ and are therefore unphysical. For $\beta = 0$, the transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ is identical to α . With increasing β , the transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ becomes larger than α , then reaches a maximum and finally decreases strongly as β approaches unity. The maximum is found at $\beta_{\text{max}} = 2\alpha$ for $\alpha < 0.5$ and at $\beta_{\text{max}} = 2(1 - \alpha)$ for $\alpha > 0.5$. When comparing Eqs. (14), (20) and (21), it becomes obvious that in the regime $\beta > \beta_{\text{max}}$, the cation migration current, which is proportional to $\sigma_{++} - \sigma_{+-}$, is negative. However, at β values below $\sqrt{4\alpha(1 - \alpha)}$, the transference number is positive, i.e. a positive diffusion current overcompensates the negative migration current. The low, but positive $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ values found experimentally suggest that in the case G4 / Li-TFSI and LP30, the β values are between β_{max} and $\sqrt{4\alpha(1 - \alpha)}$. This implies strongly correlated movements of cations and anions and negative Li^+ migration currents.

Can the parameter β be determined experimentally? This is possible via separate measurements of cation and anion fluxes, J_+ and J_- , by means of electrophoretic NMR methods.^{11,37} Thus, we emphasize that the application of electrophoretic NMR methods is an important complementary tool for achieving an improved understanding of the transport properties of Li ion battery electrolytes.

4.3 Discrepancy between Li^+ Transference Numbers obtained from VLF-IS and from Potentiostatic Polarization Measurements.

The Li^+ transference numbers obtained from potentiostatic polarization (PP) measurements are considerably higher than the values we have obtained by VLF-IS. For instance, in the case of carbonate-based electrolytes, PP measurements yielded Li^+ transference numbers above 0.34 [6], while in the case of a mixture Li-TFSI / BMP-TFSI electrolyte (0.2 mol kg^{-1}), Li^+ transference numbers between 0.22 and 0.25 were reported.^{38,39} These discrepancies between the results of VLF-IS and PP deserve a discussion, since, in principle, both methods determine the same quantity t_+^{current} , either via a time-domain measurement (PP) or via a frequency-domain measurement (VLF-IS).

As already mentioned, the value of the “initial current” I_0 measured in a PP experiment depends on the time interval Δt the potentiostat takes to measure the first current data point after switching on the dc voltage V_{dc} . The time resolution of common potentiostats is of the order of 1 ms. However, also longer time intervals Δt can in principle be chosen in a measurement protocol. From our VLF impedance spectra, the initial current in a PP experiment can be estimated by dividing the dc voltage in the PP experiment by the modulus of the impedance measured at a frequency $1/\Delta t$:

$$I_0 \approx \frac{V_{dc}}{|\hat{Z}(1 / \Delta t)|} \quad (23)$$

Accordingly, the stationary current in a PP experiment can be estimated from the impedance measured at low frequencies:

$$I_{ss} \approx \frac{V_{dc}}{|\hat{Z}(\nu \rightarrow 0)|} \quad (24)$$

Now, the Li^+ transference number obtained in a PP experiment, $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$, can be estimated via:

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}} = \frac{I_{ss} \cdot (V_{dc} - I_0 \cdot R_{\text{interface}})}{I_0 \cdot (V_{dc} - I_{ss} \cdot R_{\text{interface}})} \approx \frac{|\hat{Z}(1 / \Delta t)| - R_{\text{interface}}}{|\hat{Z}(\nu \rightarrow 0)| - R_{\text{interface}}} \quad (25)$$

Since the low-frequency impedance $|\hat{Z}(\nu \rightarrow 0)|$ is given by $R_{\text{bulk}} + R_{\text{interface}} + R_{\text{diffusion}}$, the PP transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$ is only then identical to t_{+}^{current} , if the relation $|\hat{Z}(1 / \Delta t)| = R_{\text{bulk}} + R_{\text{interface}}$ is fulfilled.

In Fig. 8 a), we show a comparative Nyquist plot with the impedance spectra of the two electrolytes G4 / Li-TFSI and LP30. From this plot we can determine the optimal time interval $\Delta t_{\text{optimal}}$, for which the condition $|\hat{Z}(1 / \Delta t_{\text{optimal}})| = R_{\text{bulk}} + R_{\text{interface}}$ is fulfilled. These values are: $\Delta t_{\text{optimal}} = 1$ s for G4 / Li-TFSI and $\Delta t_{\text{optimal}} = 0.22$ s for LP30, respectively. In Fig. 8 b), we plot $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$ versus Δt . If Δt is chosen longer than the optimum value $\Delta t_{\text{optimal}}$, $t_{\text{Li}^+}^{\text{PP}}$ becomes larger than t_{+}^{current} . Thus, it is important to note that $\Delta t_{\text{optimal}}$ has to be determined individually for each electrolyte. Only in this case, the PP method yields the correct transference number t_{+}^{current} .

5. Conclusions

We have determined the Li^+ transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ of three different electrolytes by applying very-low-frequency impedance spectroscopy (VLF-IS) to a symmetrical Li | electrolyte | Li cell. For the two electrolytes LP30 and G4 / Li-TFSI, the Li^+ transference numbers are in the range of 0.05–0.07 and 0.02–0.03, respectively. These values are much smaller than the respective Li^+ transport numbers $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$ obtained from PFG-NMR measurements of the ionic self-diffusion coefficients. In the case of the ionic liquid-based electrolyte BMP-TFSI / Li-TFSI, the values $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}} = 0.045 \dots 0.065$ are more similar to $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}} = 0.13$.

The Onsager reciprocal relations were combined with linear response theory in order to derive theoretical expressions for the Li^+ transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$, which take into account all correlations in the movements of cations and anions.

We show that for a binary electrolyte, the Li^+ transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ can be much smaller than the Li^+ transport number $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$, if strong correlations exist between the movements of cations and anions in the sense that cations and anions move preferentially into the same direction.

In the case of LP30, the Li^+ transference number obtained by VLF-IS was also considerably smaller than typical values obtained by potentiostatic polarization (PP) measurements, although, in principle, both methods should yield the same transference number. While VLF-IS is capable of clearly differentiating between the bulk resistance of the electrolyte, the Li^+ electrolyte interfacial resistances, and the diffusion resistance, great care has to be taken concerning this in PP measurements. We have shown that the time scale $\Delta t_{\text{optimal}}$ for the measurement of the initial current I_0 has to be chosen individually for each electrolyte. Only if the condition $\left| \hat{Z}(1 / \Delta t_{\text{optimal}}) \right| = R_{\text{bulk}} + R_{\text{interface}}$ is fulfilled, the PP method yields the correct Li^+ transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$.

Tables

Table 1: Stoichiometric coefficients and Li salt concentrations of the electrolytes.

Electrolyte	Solvent	Li salt	Stoichiometric Coefficient x	Salt Concentration $c_{\text{Li salt}} / \text{mol L}^{-1}$
EC/DMC / Li-PF ₆ (LP30)	EC/DMC	Li-PF ₆	0.92	1.00
G4 / Li-TFSI (solvate ionic liquid)	Tetraglyme	Li-TFSI	0.50	2.75
BMP-TFSI / Li-TFSI (binary mixture)	BMP-TFSI	Li-TFSI	0.63	1.49

Table 2 Fit parameters R_{bulk} , $R_{\text{interface}}$, $R_{\text{diffusion}}$, τ , α , transference numbers $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$ and transport numbers $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$. The relative error of the transference number is in the range of 10%.

Electrolyte	T	d	Resistances / Ω			τ	α	Transference Numbers $t_{\text{Li}^+}^{\text{current}}$	Transport Numbers $t_{\text{Li}^+}^{\text{NMR}}$
	/ °C	/ mm	R_{bulk}	$R_{\text{interface}}$	$R_{\text{diffusion}}$	/ s			
EC/DMC / Li-PF ₆ (LP30)	30	0.70	5.3	464	75	994	0.29	0.071	0.39 ²⁴
	30	0.71	5.4	435	77	874	0.31	0.061	0.41 ²⁵
	30	0.94	7.2	888	126	1226	0.30	0.057	0.47 ²⁶
G4 / Li-TFSI (solvate ionic liquid)	30	0.13	7.5	291	280	400	0.46	0.026	0.52 ²²
	30	0.15	8.8	287	374	737	0.46	0.023	-
	30	0.29	16.7	281	663	2648	0.46	0.025	-
	30	0.33	19.3	274	782	3883	0.46	0.024	-
BMP-TFSI / Li-TFSI (binary mixture)	60	0.34	23.2	165	486	1501	0.40	0.048	0.13 ²⁷
	60	0.56	38.3	408	628	1700	0.49	0.061	-
	60	0.62	41.9	449	678	1891	0.48	0.062	-

a: PFG-NMR measurements were carried out at 20 °C.

Figures

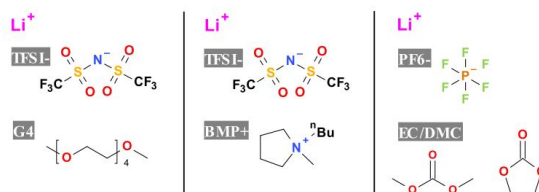


Fig. 1 Chemical structures of the studied electrolytes.

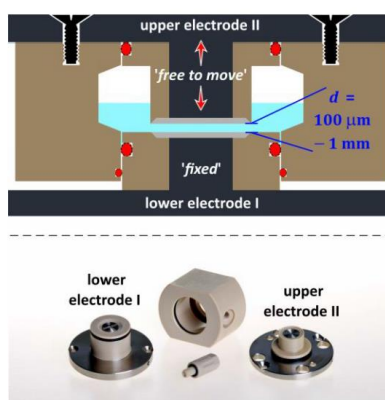


Fig. 2 Top: Schematic of the symmetrical Li | electrolyte | Li cell; Bottom: Photo of the sample cell used for VLF-impedance measurements.

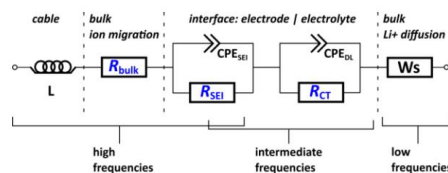


Fig. 3 Equivalent circuit used for fitting of the very-low-frequency impedance spectra of the symmetrical Li | electrolyte | Li cell.

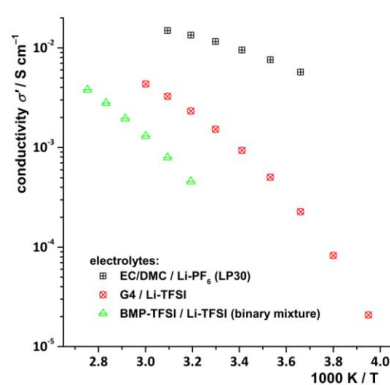


Fig. 4 Arrhenius plots of ionic conductivity of the three electrolytes.

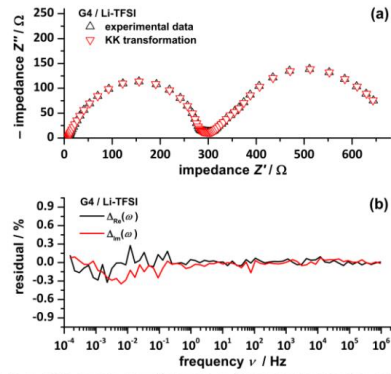


Fig. 5 Kramers-Kronig transformation test of the very-low-frequency impedance spectra obtained for the electrolyte G4 / Li-TFSI. (a) Nyquist plot of experimental data and Kramers-Kronig transformed data; and (b) frequency-dependent residuals.

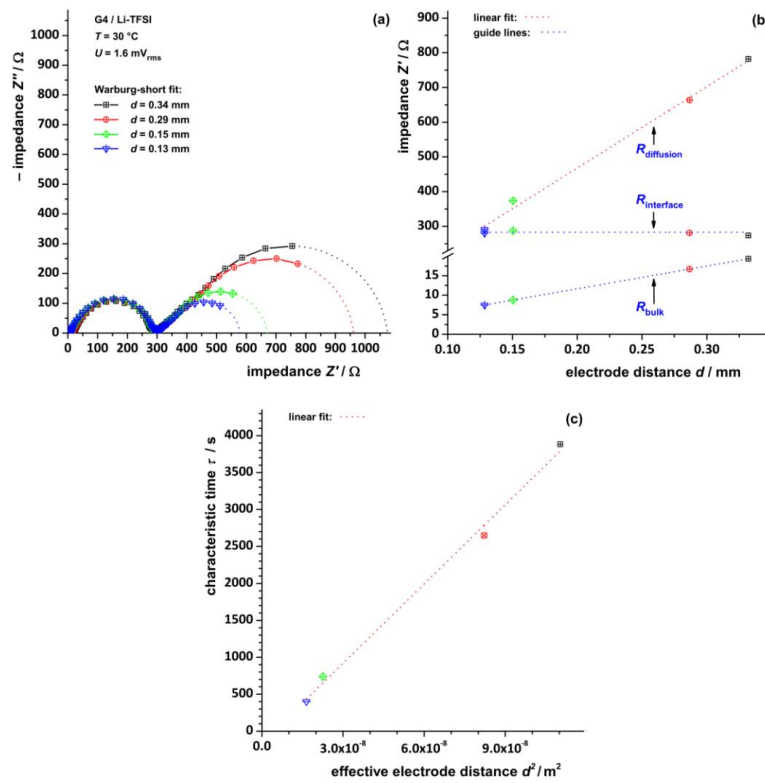


Fig. 6 (a) VLF impedance spectra at different electrode distances d ; (b) Plot of resistances R_{bulk} , $R_{\text{interface}}$, $R_{\text{diffusion}}$ versus d ; and (c) Plot of fit parameter τ versus d^2 .

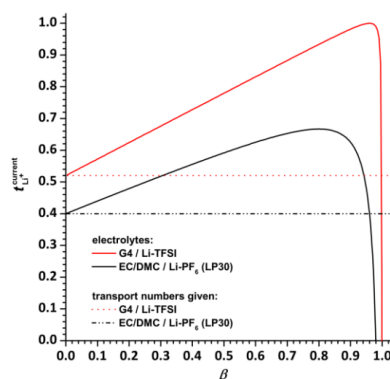


Fig. 7 Transference number $t_{Li^+}^{current}$ plotted versus the correlation parameter β .

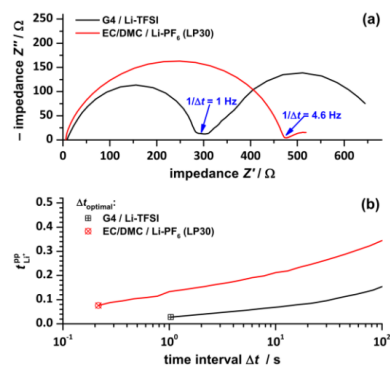


Fig. 8 (a) Comparative Nyquist plot for the two electrolytes G4 / Li-TFSI and LP30 showing different frequencies at which the condition $|\hat{Z}(1/\Delta t_{optimal})| = R_{bulk} + R_{interface}$ is fulfilled. (b) Apparent Li^+ transference numbers obtained from a PP measurement for different time intervals Δt .

Acknowledgements

This work was financially supported by the State of Hesse, Germany (Fund for refinement and application of patents at public academic institutions). Furthermore, we thank Chemetall for providing lithium foil.

References

- (1) Endres, F.; MacFarlane, D.; Abbott, A. *Electrodeposition from Ionic Liquids*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2008.
- (2) Howlett, P. C.; Khoo, T.; Mooketsi, G.; Efthimiadis, J.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. *Electrochim. Acta* **2010**, 55 (7), 2377.
- (3) Ohno, H. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2011.
- (4) Gorlov, M.; Kloo, L. *Dalton Trans.* **2008**, No. 20, 2655.
- (5) Torriero, A. A. J.; Shiddiky, M. J. A. *Electrochemical Properties and Applications of Ionic Liquids*; Nova Science Publishers, Inc.: New York, 2011.
- (6) Zugmann, S.; Fleischmann, M.; Amereller, M.; Gschwind, R. M.; Wiemhöfer, H. D.; Gores, H. J. *Electrochim. Acta* **2011**, 56 (11), 3926.
- (7) Park, J. W.; Yoshida, K.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M. *J. Power Sources* **2011**, 196 (4), 2264.

- (8) Lewandowski, A.; Świdarska-Mocek, A. *J. Power Sources* **2009**, 194 (2), 601.
- (9) Maier, J. *Electrochim. Acta* **2014**, 129, 21.
- (10) Hiller, M. M.; Joost, M.; Gores, H. J.; Passerini, S.; Wiemhöfer, H. D. *Electrochim. Acta* **2013**, 114 (2013), 21.
- (11) Sethurajan, A. K.; Krachkovskiy, S. A.; Halalay, I. C.; Goward, G. R.; Protas, B. *J. Phys. Chem. B* **2015**, 119 (37), 12238.
- (12) Kido, R.; Ueno, K.; Iwata, K.; Kitazawa, Y.; Imaizumi, S.; Mandai, T.; Dokko, K.; Watanabe, M. *Electrochim. Acta* **2015**, 175, 5.
- (13) Bruce, P. G.; Evans, J.; Vincent, C. A. *Solid State Ionics* **1988**, 30, 918.
- (14) Doyle, M.; Newman, J. J. *Electrochem. Soc.* **1995**, 142 (10), 3465.
- (15) Wheeler, D. R.; Newman, J. J. *Phys. Chem. B* **2004**, 108, 18362.
- (16) Sørensen, P. R.; Jacobsen, T. *Electrochim. Acta* **1982**, 27 (12), 1671.
- (17) Pollard, R.; Comte, T. J. *Electrochem. Soc.* **1989**, 136 (12), 3734.
- (18) Scrosati, B.; Croce, F.; Persi, L. J. *Electrochem. Soc.* **2000**, 147 (5), 1718.
- (19) Boukamp, B. A. J. *Electrochem. Soc.* **1995**, 142 (6), 1885.
- (20) Lasia, A. *Mod. Asp. Electrochem.* **1999**, 32, 143.
- (21) Schönleber, M.; Klotz, D.; Ivers-Tiffée, E. *Electrochim. Acta* **2014**, 131, 20.
- (22) Ueno, K.; Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116 (36), 11323.
- (23) Zhang, C.; Yamazaki, A.; Murai, J.; Park, J. W.; Mandai, T.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (31), 17362.
- (24) Porion, P.; Dougassa, Y. R.; Tessier, C.; El Ouatani, L.; Jacquemin, J.; Anouti, M. *Electrochim. Acta* **2013**, 114, 95.
- (25) Niedzicki, L.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Judeinstein, P.; Bukowska, M.; Prejzner, J.; Szczeciński, P.; Wieczorek, W.; Armand, M. *J. Power Sources* **2011**, 196 (20), 8696.
- (26) Hofmann, A.; Migeot, M.; Thißen, E.; Schulz, M.; Heinzmann, R.; Indris, S.; Bergfeldt, T.; Lei, B.; Ziebert, C.; Hanemann, T. *ChemSusChem* **2015**, 8 (11), 1892.
- (27) Frömling, T.; Kunze, M.; Schönhoff, M.; Sundermeyer, J.; Roling, B. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 12985.
- (28) Wallauer, J.; Drüschler, M.; Huber, B.; Roling, B. *Zeitschrift für Naturforsch. B* **2013**, 68 (10), 1143.
- (29) Ma, Y.; Doyle, M.; Fuller, T. F.; Doeff, M. M.; De Jonghe, L. C.; Newman, J. J. *Electrochem. Soc.* **1995**, 142 (6), 1859.
- (30) Macdonald, J. R.; Franceschetti, D. R. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, 307 (1-2), 1.
- (31) Roling, B.; Martiny, C.; Brückner, S. *Phys. Rev. B* **2001**, 63 (21), 214203.
- (32) Kubo, R. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1957, pp 570–586.
- (33) Bruce, P. G.; Vincent, C. A. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 225, 1.
- (34) Wheeler, D. R.; Newman, J. J. *Phys. Chem. B* **2004**, 108, 18353.
- (35) Monroe, C. W.; Newman, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45 (15), 5361.
- (36) Monroe, C. W.; Wheeler, D. R.; Newman, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54 (16), 4460.
- (37) Gouverneur, M.; Kopp, J.; van Wüllen, L.; Schönhoff, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 30680.
- (38) Agostini, M.; Ulissi, U.; Di Lecce, D.; Ahlira, Y.; Ito, S.; Hassoun, J. *Energy Technol.* **2015**, 3 (6), 632.
- (39) Agostini, M.; Rizzi, L. G.; Cesareo, G.; Russo, V.; Hassoun, J. *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, No. 2, 1500085.

10.3 Publikation #3

ChemComm

COMMUNICATION

View Article Online
View Journal | View IssueCite this: *Chem. Commun.*, 2015, 51, 16169Received 24th July 2015,
Accepted 3rd September 2015

DOI: 10.1039/c5cc06224a

www.rsc.org/chemcomm

Access to pure and highly volatile hydrochalcogenide ionic liquids†‡

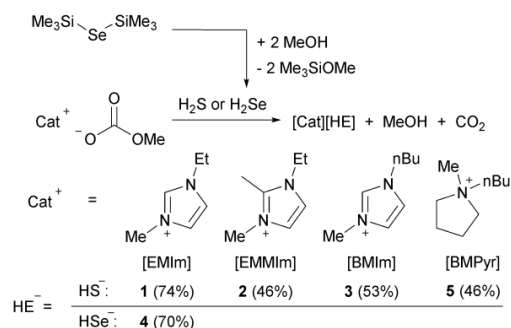
L. H. Finger, F. Wohde, E. I. Grigoryev, A.-K. Hansmann, R. Berger, B. Roling and J. Sundermeyer*

The reaction of methylcarbonate ionic liquids with H_2S or H_2Se offers a highly selective synthesis of analytically pure, well-defined and soluble hydrosulphide and hydroselenide organic salts of general interest. Among them, imidazolium hydrochalcogenides show an astonishingly high volatility for cation-aprotic ILs, which allows their quantitative sublimation below $100\text{ }^\circ\text{C}/10^{-2}\text{ mbar}$ and actually results in ionic single crystal growth from the gas phase. Vaporisation and decomposition characteristics were investigated by isothermal TGA measurements and DFT calculations.

Tetraalkyl ammonium hydrosulphides, despite being known since the 1960s, were never characterised in detail.¹ They are important building blocks in the synthesis of chalcogenide metal complexes² and clusters.³ More recently, the synthesis of imidazolium and pyrrolidinium hydrosulphides was published.⁴ The assumed ionic liquids (ILs) were used as starting materials for organic polysulphide salts, which were investigated as redox mediators in dye or quantum dot sensitised solar cells. A close inspection of the experimental sections in these published articles unveils a considerable lack of analytical data of these ILs. The previous synthetic procedures start from water and halide containing reagents and the crude preparation was typically not accompanied by thorough purification.⁴ These conditions are far from ideal, to say the least – especially in view of the targeted electrochemical applications. This class of compounds is also relevant to lithium sulphur batteries, where they occur as a soluble, capacity-limiting shuttle system⁵ and to the fabrication of chalcogenide semiconductor materials.⁶ Also, the general redox and dissolution behaviour of sulphur and related elements in ILs is of continuing general interest.⁷ In view of the high relevance of these substances, we set out to develop

an access to high purity hydrosulphide ILs. It was aspired to exclude water, halides and metals and to establish reliable purification allowing the detailed characterisation of all substances. This could be accomplished by the proton induced decarboxylation of methylcarbonate anions⁸ employing H_2S as the acidic reagent (Scheme 1). The elegant reaction is easily expanded to the hydroselenide salts and a range of different cations. It is characterised by yielding only volatile, easily separated by-products and comprising no equilibria due to the irreversible decay of the methylcarbonate anion to methanol and carbon dioxide.

Recrystallisation proved to be an effective purification method. Also $[\text{BMPyr}][\text{HS}]$ (**5**), which was formerly described as a yellow oil,^{4a} could be isolated in a crystalline form (Fig. 1).⁹ Upon attempting to reproduce the synthesis of bisimidazolium sulphides from the corresponding hydrosulphides under vacuum conditions,^{4b} we noticed an unforeseen volatility of the ILs **1** and **3**. Subsequently, we were able to implement sublimation at 10^{-3} mbar and temperatures significantly below $100\text{ }^\circ\text{C}$ as an elaborate, high end purification method. Increasing the pressure to 1 mbar still yields pure $[\text{EMIm}][\text{HS}]$ by sublimation, but the mass transfer rate is significantly decreased. Application of higher temperatures leads to partial thermolysis of the ILs, with 1-alkylimidazole and



Scheme 1 Synthesis of imidazolium and pyrrolidinium hydrochalcogenides, yields after recrystallisation in parentheses.

Fachbereich Chemie and Materials Science Center, Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Str. 4, 35043 Marburg, Germany. E-mail: JSU@staff.uni-marburg.de
† Dedicated to Professor Bernd Harbrecht on the occasion of his 65th birthday.
‡ Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental procedures, analytical data, additional information regarding sublimation, isothermal TGA and DFT calculations. CCDC 1414150 and 1414154. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c5cc06224a

Communication

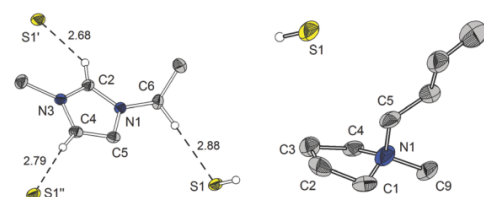


Fig. 1 Molecular structure of [EMIm][HS] (**1**, left) and [BMPyr][HS] (**5**, right). H-bond distances in Å, only H-atoms on sulphur and those participating in H-bonds are shown (symm. op. **1**: $x + 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$; **II**: $-x + 1, -y + 1, -z + 1$).

dialkylimidazole-2-thione as the main decomposition products. In the case of [EMIm][HS] (**1**), even single crystals suitable for the X-ray structure determination could be obtained by sublimation (Fig. 1).¹⁰ The structure is characterised by hydrogen bonds between the C2 proton and the hydrosulphide anion. Weaker C–H...S contacts are formed from C4, and the aliphatic CH₂ group of C6 (for a H-bond table and graphics of the crystal packing please refer to the ESI†).

While aprotic ILs have long been understood to exhibit negligible vapour pressure, the last decade has shown that not only do aprotic ILs have a measurable vapour pressure but can also in fact be distilled in a vacuum at elevated temperatures.¹¹ Nevertheless, the very high degree of volatility observed here is, to the best of our knowledge, unprecedented for aprotic ILs. Typical conditions for the vaporisation of aprotic ILs either make use of UHV chambers with a nominal pressure of 1×10^{-7} mbar with temperatures still ranging mostly above 100 °C or employ highly elevated temperatures.¹² Detailed studies of the vapour phase have proven that under distillation conditions neutral contact ion pairs are the dominant species.¹³ In the case of protic ILs, volatility can be ascribed to the acid base equilibrium in the substance being directly correlated with the difference in pK_a values of the cation and the anion's conjugate acid. Here the parent acid and base form the volatile species, while the vapour pressure depends on the acid–base equilibrium.¹⁴ However, the differentiation between protic and aprotic ILs is not as straightforward as it was assumed for some time. Recent investigations have proven that, on the one hand, several protic ILs distil as neutral ion pairs, if the respective pK_a difference is very large.¹⁵ On the other hand, if the IL anion is sufficiently basic, e.g. acetate, some 1,3-dialkylimidazolium salts distil as the formal parent acid and base, e.g. acetic acid and the 1,3-dialkyl-NHC.¹⁶ The volatile components still form a strongly hydrogen bonded complex though.

These discrepancies motivated us to investigate the phenomenon in more detail. In contrast to **1** and **3**, [BMPyr][HS] (**5**) does not vaporise undecomposed. In this case, decomposition occurs in the form of a ring opening S_N2-type attack. We were able to extend the series of volatile hydrosulphide salts to the C2-methylated [EMMIm][HS] (**2**), though. This proves that the unusual volatility cannot be solely based upon strong hydrogen bonds from the apical proton. Also, the heavier homologue [EMIm][HSe] (**4**) shows a comparable volatility. Subsequently, we conducted isothermal thermo-gravimetric analysis (TGA) experiments to

ChemComm

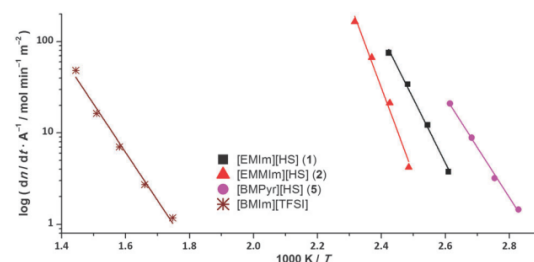


Fig. 2 Arrhenius plots of the molar loss rates per unit area for compounds **1**, **2** and **5** in comparison with [BMIm][TFSI].

Table 1 Melting temperatures T_m , vaporisation enthalpies ΔH_{vap} at the average measurement temperature T_{av} and corrected to 298 K and calculated ΔH_{sub} (all ΔH in kJ mol^{−1})

Comp.	T_m/K	T_{av}/K	$\Delta H_{vap}(T_{av})$	$\Delta H_{vap}(298)$	$\Delta H_{sub}(\text{calc.})$
1	366	398	134	144	154
2	401	417	180	192	174
3	328	388	148	157	163
4	375	397	134	144	157
5^a	427	368	105	112	—
[BMIm][TFSI]	—	632	101	135	—
FcH	—	423	72 ^b	84	—

^a Decomposes completely upon melting and sublimation. ^b Sublimation as ($T_m > T_{av}$).

investigate the vaporisation enthalpies and to relate our substances to literature known values.¹⁷ Fig. 2 shows the temperature dependence of the molar loss rates per unit area of compounds **1**, **2** and **5** in comparison with [BMIm][TFSI]; Table 1 lists the values for ΔH_{vap} at the average measurement temperature (T_{av}) and extrapolated to 298 K. The values determined for ferrocene and [BMIm][TFSI] are included for comparison.

The vaporisation enthalpies of the hydrochalcogenide salts span a very broad range. [EMMIm][HS] shows the highest value of 192 kJ mol^{−1} while [BMPyr][HS] exhibits the lowest ΔH_{vap} , at only 112 kJ mol^{−1}. While the determined vaporisation enthalpies of the hydrochalcogenide salt are mostly higher than that of [BMIm][TFSI], the temperature at which the compounds exhibit a significant mass loss rate is strikingly low. In contrast to [BMIm][TFSI], which has to be exposed to an average temperature of 632 K, the imidazolium hydrochalcogenides showed comparable volatility at average temperatures below 417 K. This difference of more than 200 K is in accordance with the very high volatility under sublimation conditions *in vacuo*. Note that, whereas under vacuum conditions a true sublimation occurs, in the TGA experiments at ambient pressure the elevated temperatures cause a vaporisation from the molten phase. The surprisingly low sublimation enthalpy of [BMPyr][HS] has to be attributed to the decomposition, although T_{av} lies significantly below T_m . As the small sample volume and the instability of the hydrochalcogenide salts under ambient conditions prevented an examination of the remainder in the TGA crucibles, we conducted vaporisation experiments for salts **1** and **5** at 1 bar and 100 °C under inert conditions. Here the condensate of [BMPyr][HS] consists only of decomposition products as well. In the case of

[EMIm][HS], a mixture of 61% IL and 39% decomposition products was observed. For both compounds, the residual substance showed only a minor degree of thermolysis, which confirms that the decomposition products are significantly more volatile than the IL. Thus, the determined vaporisation enthalpies do not represent the pure compound's inherent value, as also for the imidazolium salts, a partial decomposition has to also be anticipated. To determine the vaporisation enthalpies of these salts experimentally, studies in a vacuum using the Langmuir or Knudsen evaporation method are mandatory. We calculated the cohesive energies of the imidazolium ILs **1** to **4** within the density functional theory (DFT, please refer to the ESI† for details) in order to estimate the ΔH_{vap} values (Table 1). The results are in reasonable agreement with the TGA experiments and, with the exception of the value for salt **2**, are slightly larger by about 10 kJ mol^{-1} .

In view of the recent observation that imidazolium ILs with sufficiently basic anions act as pseudo-protic ILs during vaporisation¹⁶ and the unusual volatility of the present imidazolium hydrochalcogenides, we applied the DFT as well as EI mass spectrometry to identify the gas phase species. As has to be expected, the EI mass spectra do not show any single ion pairs (SIPs). Instead, the respective carbene, its fragments and hydrogen sulphide as the conjugate acid are observed. This agrees well with the results of Hollóczki *et al.*, who observed the same phenomenon with imidazolium acetate ILs.¹⁶ Also, the respective dialkylimidazole-2-chalcogenone, which was identified as a thermal decomposition product, could be found in the EI mass spectra. DFT calculations concerning the most stable single ion pairs of [EMIm][HS] in the gas phase were conducted on the BP86/def2-TZVP level. An ion pair, where the HS anion is positioned above the plane of the imidazolium cation, was found to be the most stable configuration (Fig. 3). This structure is not solely based on electrostatic interaction but can partially be attributed to a weak π -type orbital interaction between the HOMO of the anion and the LUMO of the cation. Similar interactions were already observed for imidazolium ILs with several anions.¹⁸ Ion pairs, in which the cation forms a hydrogen bond to the hydrosulphide *via* the C2 proton, and which have to be regarded as a pre-complex to the carbene formation, are on the DFT level predicted to be at

least 16.9 kJ mol^{-1} higher in energy (Fig. 3). The complete dissociation to a free carbene and hydrogen sulphide is energetically disfavoured, but only to a small extent, thus allowing its occurrence ($\Delta H_0 = +48.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ for a singlet carbene). On the basis of these calculations, several SIP structures are viable for the selected system. Together with the results from EI MS experiments, the vaporisation of H_2S and the corresponding carbene appears likely. This is, however, strongly contradicted, by the quantitative sublimation in a dynamic vacuum. That the carbene is the major component detected in the EI mass spectra, leads us to agree with Hollóczki *et al.* that the very low pressure of the mass spectrometric experiments may lead to the dissociated molecules being favoured due to entropic reasons.¹⁶ During the actual sublimation, the π -complex and H-bonded structures have to dominate.

A further non-negligible observation is the presence of 1,3-dialkylimidazole-2-chalcogenones among the decomposition products and in the EI mass spectra. The preferred decomposition pathway for imidazolium cations in the presence of highly nucleophilic reaction partners is demethylation.¹⁹ This is in accordance with the alkylimidazoles being the major component of the decomposition mixture, as investigated by NMR spectroscopy and also certified by DFT calculations (see the ESI† for details). The stability of imidazolium cations towards related but solvated HO^- ions is strongly dependent on the substitution pattern.²⁰ In several literature reports, the formation of imidazole-2-chalcogenones results from the reaction of the respective NHC with elemental chalcogen or polychalcogenides.²¹ While the presence of carbenes is absolutely feasible in view of the previous results, elemental chalcogen or poly-chalcogenides can be excluded in the sublimed and colourless samples. To the best of our knowledge, and in contrast to the heavier homologues, neither homolytic cleavage to elemental sulphur and hydrogen nor equilibria including polysulphide anions are known for pure hydrosulphide salts. While the latter reaction pathway cannot be fully excluded due to the so far unknown influence of the organic cation, we have investigated an alternative formation pathway by computational methods.

As already noted by Hollóczki *et al.*, a neutral thiol species **A**, resulting from a nucleophilic attack of the hydrosulphide at the C2 position cannot be stabilised.¹⁶ This reaction becomes energetically favoured though, if a concerted deprotonation of the respective hydrosulphide is considered (Scheme 2). The resulting thiolate **B** has to be regarded as a strong hydride donor that will react with the strongest acid present, which is again the hydrosulphide anion. This leads to the formation of imidazole-2-thione, molecular hydrogen and formally a sulphide dianion, which will immediately react with the next imidazolium cation initiating an autocatalytic cycle. The reaction sequence is,

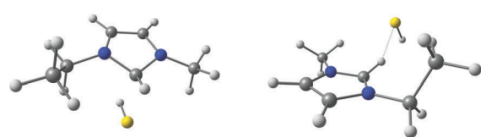
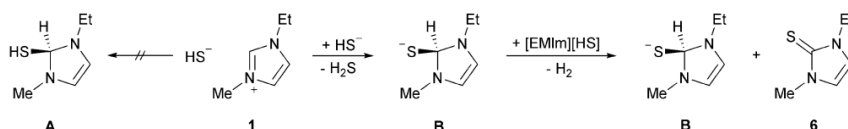


Fig. 3 Most stable SIP of [EMIm][HS] with a π -interaction (left, $E_{\text{rel}} = 0.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) and the H-bonded SIP with lowest energy (right, $E_{\text{rel}} = 16.9 \text{ kJ mol}^{-1}$).



Scheme 2 Formation of 1-ethyl-3-methylimidazole-2-thione (**6**) from the hydrosulphide IL [EMIm][HS] (**1**).

according to DFT calculations for the gas phase, exothermic by -6.3 kJ mol^{-1} in the first and $-51.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ in the second step. Owing to the complexity of the multimolecular reactions, no transition states could be calculated. Nevertheless, this pathway appears to be a viable alternative for the formation of imidazole-2-chalcogenones in the absence of polychalcogenides.

In conclusion, we presented a new and exceedingly convenient access to pure hydrosulphide and hydroselenide organic salts by reaction of methylcarbonate ILs with H_2E ($\text{E} = \text{S}; \text{Se}$). The title compounds are promising reagents, e.g. for the low temperature synthesis of metal chalcogenide clusters and semiconductor materials under ionothermal flux conditions, or as weakly solvated super nucleophiles in organic and inorganic syntheses. In contrast to earlier experiments on dissolving sulphur in ILs,^{4a,c,7} these salts may allow the preparation of pure polysulphides, used e.g. as redox mediators in quantum dot sensitised solar cells. Imidazolium hydrochalcogenides exhibit remarkably high volatility, which allows their sublimation under moderate vacuum and at temperatures below 100°C . DFT calculations were employed to calculate the most stable gas phase structures and the sublimation enthalpies of the respective salts. At elevated temperatures, decomposition occurs, the pathways of which have been backed by quantum chemical calculations.

EIG and RB gratefully acknowledge support from the DFG (SPP 1191). LHF and JS thank the VCI (FCI grant for LHF) and the DFG (GRK 1782) for financial support.

Notes and references

- (a) J. D. Cotton and T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. A*, 1966, 785; (b) D. H. McDaniel and W. G. Evans, *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 2180.
- (a) J. S. Anderson and J. C. Peters, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, 53, 5978; (b) H. Sugimoto, K. Hatake, K. Toyota, S. Tatemoto, M. Kubo, T. Ogura and S. Itoh, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 3059; (c) H. Sugimoto, S. Tatemoto, K. Toyota, K. Ashikari, M. Kubo, T. Ogura and S. Itoh, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 4358; (d) E. Galaron, T. Roger, P. Deschamps, P. Roussel, A. Tomas and I. Artaud, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 10068.
- (a) X.-D. Chen, W. Zhang, J. S. Duncan and S. C. Lee, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 12891; (b) X.-D. Chen, J. S. Duncan, A. K. Verma and S. C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 15884; (c) C. P. Berlinguette and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 11993.
- (a) V. Jovanovski, V. Gonzalez-Pedro, S. Gimenez, E. Azaceta, G. Cabanero, H. Grande, R. Tena-Zaera, I. Mora-Sero and J. Bisquert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 20156; (b) J. Bisquert Mascarell, I. Mora Sero, V. Jovanovski, R. Marcilla Garcia, R. Tena-Zaera, D. Mecerreyes Molero and G. Cabanero Sevillano, *EP 2 388 853*, 2011; (c) J. Liu, X. Yang, J. Cong, L. Kloo and L. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 11592; (d) J. Cong, X. Yang, Y. Hao, L. Kloo and L. Sun, *RSC Adv.*, 2012, 2, 3625.
- (a) I. Bauer, M. Kohl, H. Althues and S. Kaskel, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 3208; (b) D. Bresser, S. Passerini and B. Scrosati, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 10545; (c) R. Chen, T. Zhao and F. Wu, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 18; (d) Y. Diao, K. Xie, S. Xiong and X. Hong, *J. Power Sources*, 2013, 235, 181; (e) C. J. Hart, M. Cuisinier, X. Liang, D. Kundu, A. Garsuch and L. F. Nazar, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 2308; (f) E. S. Shin, K. Kim, S. H. Oh and W. I. Cho, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 2004.
- (a) Z. Deng, D. Cao, J. He, S. Lin, S. M. Lindsay and Y. Liu, *ACS Nano*, 2012, 6, 6197; (b) A. Nag, M. V. Kovalenko, J.-S. Lee, W. Liu, B. Spokoiny and D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 10612.
- (a) E. Boros, M. J. Earle, M. A. Gilea, A. Metlen, A.-V. Mudring, F. Rieger, A. J. Robertson, K. R. Seddon, A. A. Tomaszowska, L. Trusov and J. S. Vyle, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 716; (b) N. S. A. Manan, L. Aldous, Y. Alias, P. Murray, L. J. Yellowlees, M. C. Lagunas and C. Hardacre, *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115, 13873.
- (a) R. Kalb (PROIONIC), WO 2008 052 861, 2008; (b) G. Degen and C. Stock (BASF), WO 2009 040 242, 2009.
- Crystal data for 5: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_4$, $M = 175.33$, tetragonal, $a = 15.6635(6) \text{ \AA}$, $b = 15.6635 \text{ \AA}$, $c = 8.9408(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2193.6(2) \text{ \AA}^3$, $T = 100(2) \text{ K}$, $P42/mbc$, $Z = 8$, $R_1 = 0.0601$, $wR_2 = 0.1680$. GOOF = 1.056, CCDC 1414154.
- Crystal data for 1: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$, $M = 144.24$, monoclinic, $a = 8.6023(3) \text{ \AA}$, $b = 7.6710(2) \text{ \AA}$, $c = 12.7600(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 107.8620(10)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 801.42(4) \text{ \AA}^3$, $T = 100(2) \text{ K}$, $P21/n$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0318$, $wR_2 = 0.0876$. GOOF = 1.066, CCDC 1414150.
- (a) L. P. N. Rebelo, J. N. C. Lopes, J. M. S. S. Esperanca and E. Filipe, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 6040; (b) M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon and J. A. Widegren, *Nature*, 2006, 439, 831; (c) Y. U. Paulechka, D. H. Zaitsau, G. J. Kabo and A. A. Strechan, *Thermochim. Acta*, 2005, 439, 158; (d) D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin and A. Heintz, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 7303; (e) P. Wasserscheid, *Nature*, 2006, 439, 797.
- A. W. Taylor, K. R. J. Lovelock, A. Deyko, P. Licence and R. G. Jones, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 1772.
- (a) J. P. Leal, J. M. S. S. Esperanca, M. E. Minas da Piedade, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo and K. R. Seddon, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 6176; (b) J. P. Armstrong, C. Hurst, R. G. Jones, P. Licence, K. R. J. Lovelock, C. J. Satterley and I. J. Villar-Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 982; (c) B. A. D. Neto, E. C. Meurer, R. Galaverna, B. J. Bythell, J. Dupont, R. G. Cooks and M. N. Eberlin, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 3435; (d) J. M. S. S. Esperanca, J. N. Canongia Lopes, M. Tariq, L. M. N. B. Santos, J. W. Magee and L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 3.
- (a) R. W. Berg, J. N. Canongia Lopes, R. Ferreira, L. P. N. Rebelo, K. R. Seddon and A. A. Tomaszowska, *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 10834; (b) M. Yoshizawa, W. Xu and C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 15411; (c) J. Vitorino, J. P. Leal, M. E. Minas da Piedade, J. N. Canongia Lopes, J. M. S. S. Esperanca and L. P. N. Rebelo, *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114, 8905; (d) J. Vitorino, C. E. S. Bernardes and M. E. Minas da Piedade, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 4440.
- M. Horikawa, N. Akai, A. Kawai and K. Shibuya, *J. Phys. Chem. A*, 2014, 118, 3280.
- O. Hollóczki, D. Gerhard, K. Massone, L. Szarvas, B. Nemeth, T. Veszpremi and L. Nyulaszi, *New J. Chem.*, 2010, 34, 3004.
- (a) S. P. Verevkin, R. V. Ralys, D. H. Zaitsau, V. N. Emelyanenko and C. Schick, *Thermochim. Acta*, 2012, 538, 55; (b) S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emelyanenko, A. V. Yermalayev, C. Schick, H. Liu, E. J. Maginn, S. Bulut, I. Krossing and R. Kalb, *J. Phys. Chem. B*, 2013, 117, 6473.
- (a) R. P. Matthews, T. Welton and P. A. Hunt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 3238; (b) P. M. Richard, A. Claire, W. Tom and A. H. Patricia, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2014, 26, 284112.
- M. T. Clough, K. Geyer, P. A. Hunt, J. Mertes and T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 20480.
- K. M. Hugar, H. A. Kostalik and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 8730.
- (a) H. Rodriguez, G. Gurau, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 3222; (b) S. T. Manjare, S. Sharma, H. B. Singh and R. J. Butcher, *J. Organomet. Chem.*, 2012, 717, 61; (c) S. Sauerbrey, P. K. Majhi, G. Schnakenburg, A. J. Arduengo III and R. Streubel, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 5368; (d) Y.-F. Han, L. Zhang, L.-H. Weng and G.-X. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 14608.